

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Гришаев Василий Юрьевич

**КРИСТАЛЛОХИМИЯ НОВЫХ МИНЕРАЛОПОДОБНЫХ СЕЛЕНИТОВ С
ОДНО- И ДВУХВАЛЕНТНЫМИ КАТИОНАМИ МЕТАЛЛОВ**

Научная специальность 1.6.4. Минералогия, кристаллография.
Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
д-р геол.-мин. наук
Сийдра Олег Иоханнесович

Санкт-Петербург

2024

Оглавление

Введение	4
Глава 1. Литературный обзор	9
1.1. Минералогия и геохимия селена	9
1.2. Кристаллохимия селена	10
Глава 2. Новые кислые селениты щелочных и переходных металлов	13
2.1. Кристаллохимические особенности новых кислых селенитов меди и щелочных металлов.....	13
2.1.1. Синтез новых соединений.....	13
2.1.2. Монокристалльный рентгеноструктурный эксперимент	15
2.1.3. Кристаллические структуры новых полиморфных модификаций $(\text{NaCl})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]$	19
2.1.4. Инфракрасная спектроскопия.....	25
2.2. Кристаллохимические особенности новых кислых селенитов переходных металлов и органических катионов	26
2.2.1. Синтез новых соединений.....	26
2.2.2. Монокристалльный рентгеноструктурный эксперимент	28
2.2.3. Кристаллические структуры новых соединений серии $(\text{AH}_2)[\text{M}^{\text{II}}(\text{HSeO}_3)_2\text{X}_2]$, ($A = \text{en}, \text{pip}, \text{M}^{\text{II}} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)	32
2.2.4. Кристаллические структуры новых соединений серии $(\text{pipH}_2)[\text{Cd}(\text{HSeO}_3)_2\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)	35
2.2.5. Кристаллические структуры $(\text{BH}_2)[\text{M}(\text{HSeO}_3)(\text{Se}_2\text{O}_5)]_2$ ($B = \text{en}, \text{pip}, \text{M} = \text{Cd}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Zn}$).	37
2.2.6. Кристаллические структуры $\text{enH}_2\text{X}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{SeO}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), $(\text{enH}_2)(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{SeO}_3$ и $(\text{pipH}_2)(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{SeO}_3$	39
2.3. Кристаллохимические особенности новых нецентросимметричных соединений $\text{KNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{SeO}_3$ и $\text{NaHSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{SeO}_3$	41
2.3.1. Синтез новых соединений.....	41
2.3.2. Монокристалльный рентгеноструктурный эксперимент	42
2.3.3. Кристаллические структуры нецентросимметричных соединений $\text{KNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{SeO}_3$ и $\text{NaHSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{SeO}_3$	44

2.3.4. Генерация второй гармоники	47
Глава 3. Новые гидратированные селениты свинца	48
3.1. Кристаллохимические особенности перренат-селенита и перренат-фосфита свинца	48
3.1.1. Синтез новых соединений.....	48
3.1.2. Монокристалльный рентгеноструктурный эксперимент	49
3.1.3. Кристаллические структуры $Pb_2(ReO_4)_2(TO_3)H_2O](H_2O)$ ($TO_3 = SeO_3^{2-}, HPO_3^{2-}$)	52
3.1.4. Рентгенодифракционный анализ и инфракрасная спектроскопия	57
3.2. Кристаллохимические особенности селенит-нитрата свинца.....	60
3.2.1. Синтез нового соединения.....	60
3.2.2. Монокристалльный рентгеноструктурный эксперимент	61
3.2.3. Кристаллическая структура $Pb_4(SeO_3)_3(NO_3)_2 \cdot (H_2O)_2$	62
Глава 4. Новые безводные селениты переходных и тяжелых металлов.....	67
4.1. Кристаллохимические особенности селенит-бромиды меди и кадмия	67
4.1.1. Синтез нового соединения.	67
4.1.2. Монокристалльный рентгеноструктурный эксперимент	68
4.1.3. Кристаллическая структура $Cd_7Cu_2(SeO_3)_8Br_2$	71
4.2. Кристаллохимические особенности селенит-диселенит-хлорида висмута	74
4.2.1. Синтез нового соединения.....	74
4.2.2. Монокристалльный рентгеноструктурный эксперимент	75
4.2.3. Кристаллическая структура $Bi_5(Se_2O_5)(SeO_3)_5Cl_3$	77
4.3. Кристаллохимические особенности новых соединений в системе Pb-Cu-SeO ₃ -Cl/Br	80
4.3.1. Синтез новых соединений.....	80
4.3.2. Монокристалльный рентгеноструктурный эксперимент	82
4.3.3. Кристаллические структуры новых соединений.....	86
Заключение.....	92
Список литературы	95
Список иллюстративного материала.....	109
Приложение.....	114

Введение

Актуальность темы. Минералоподобные соединения Se^{4+} обладают рядом полезных как в фундаментальном, так и в прикладном значении свойств, среди которых нелинейно оптические, каталитические, ионнообменные и др. Кристаллы на основе селена являются перспективными компонентами когерентных лазеров, играющих важную роль в медицине, промышленности и научных исследованиях (Li *et al.*, 2024). Пористая структура селенитных материалов позволяет использовать данные кристаллы в качестве сорбентов токсичных металлов и катионного обмена (Naby *et al.*, 2011). Также в различных степенях окисления селен может участвовать в химических реакциях в качестве катализатора. Каталитическая активность и селективность зависит не только от химического состава, усиливаясь или уменьшаясь путем введения дополнительных частиц (например, металлов), но и напрямую зависит от кристаллической структуры материала-катализатора, что часто используется в синтезе в первую очередь органических веществ (Naby *et al.*, 2011). В кристаллохимическом аспекте существенную роль играет стереохимически активная неподеленная электронная пара, что способствует образованию низкоразмерных и нецентросимметричных структур. При добавлении магнитно-активных катионов в структуру возможно проявление нелинейного магнетизма. Помимо этого, исследования в области минералогической кристаллографии селена в оксидах и оксоосолях позволяют глубже понять процессы трансформации минералов с этим элементом в природных системах, а также предсказывать возможность обнаружения новых минеральных видов.

Цель работы - синтез и исследование кристаллохимии новых минералоподобных селенитов с катионами одно- и двухвалентных металлов.

Основные задачи данной работы:

1. Синтез методом кристаллизации из раствора новых селенитов с дополнительными анионами ReO_4^- , NO_3^-
2. Синтез методом химических газотранспортных реакций минералоподобных селенит-хлоридов и селенит-бромидов Pb^{2+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} и Cd^{2+} .
3. Изучение влияния замены $\text{SeO}_3^{2-} \rightarrow \text{HPO}_3^{2-}$ на симметрию и основной мотив кристаллической структуры.
4. Определение кристаллических структур новых синтетических соединений методом рентгеноструктурного анализа, разработка сравнительной кристаллохимии безводных и гидратированных селенитов переходных металлов.

Методы исследования. Для получения синтетических минералоподобных соединений использовались следующие методы:

1. Метод химических газотранспортных реакций. Синтез выполнялся в кварцевых трубках, помещенных в печь с градиентом температур. Данный метод синтеза моделирует процессы минералообразования в фумаролах окислительного типа. Селениты и галогениды металлов в данном случае играют роль транспортных агентов.
2. Метод изотермического испарения. Кристаллизация из водных растворов при комнатной температуре происходила в результате испарения раствора и изменения концентрации реагентов.

Для изучения новых соединений использовался комплекс методов. Все основные исследования выполнялись в Ресурсных центрах СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования», «Ресурсный центр микроскопии и микроанализа» и «Геомодель»:

1. Монокристалльный рентгеноструктурный анализ выполнялся на дифрактометре Synergy с $\text{MoK}\alpha$ -излучением при 50 кВ и 1 мА. Данные были проинтегрированы и скорректированы на поглощение с помощью программного пакета CrysAlis (Rigaku Corporation, Токуо, Japan). Расшифровка и уточнение кристаллических структур проводились с помощью программного комплекса SHELX (Sheldrick 2015).
2. Порошковый рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре Rigaku MiniFlex II с $\text{CuK}\alpha$ -излучением при 30 кВ и 15 мА. Расшифровка рентгенограмм производилась с помощью программных пакетов PDXL и Topas 5.
3. Инфракрасные спектры получены при стандартных условиях на ИК Фурье-спектрометре Bruker Vertex 70 FTIR с таблеток с KBr.
4. Микронзондовый полуколичественный химический анализ производился на сканирующем электронном микроскопе Hitachi TM3000.
5. Регистрация сигнала второй гармоники проводилась с использованием метода Курца-Перри с порошковой пробы на лазере Minilite-I Nd:YAG с частотой импульсов 10 Гц и первичным излучением $\lambda_0 = 1064$ нм.
6. Подготовка проб синтетических образцов, определение их размеров, форм, цвета, а также их фотографирование выполнялись при помощи оптического микроскопа Leica M205.

Измерение сигнала второй гармоники выполнялось на химическом факультете в Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова.

Достоверность результатов работы базируется на взаимодополняющих экспериментальных данных, полученных с использованием современных физико-химических

методов исследования, воспроизводимости экспериментов и сопоставлении результатов с данными, опубликованными другими авторами.

Теоретическая и практическая значимость. В настоящей работе приведены результаты по синтезу нескольких серий безводных и гидратированных селенитов различными методами, выполнен кристаллохимический анализ (приведены таблицы координат атомов, межатомных расстояний, параметров элементарных ячеек и структурные особенности). Данные, полученные в ходе исследования кристаллических структур новых соединений включены в банк структурных данных Inorganic Crystal Structure Database (ICSD). Полученный комплекс сведений существенно расширяет данные по кристаллохимии этих групп соединений. Новые данные могут быть использованы для изучения корреляций типа состав-структура-свойства.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы докладывались на международных и всероссийских научных конференциях: Geological International Student Summit (Санкт-Петербург, 2023), Ломоносов (Москва, 2023), XX Международное совещание по кристаллохимии, рентгенографии и спектроскопии минералов (Санкт-Петербург, 2024) и XI Национальная кристаллохимическая конференция (Нальчик, 2024).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 7 статей в журналах, входящих в список ВАК и международные системы цитирования Web of Science и Scopus, а также 5 тезисов докладов на международных и всероссийских научных конференциях.

Структура и объем. Работа состоит из введения, трех глав, заключения и списка цитируемой литературы. Общий объем диссертации составляет 118 страниц, в том числе 44 рисунка, 21 таблица и список библиографических ссылок из 160 наименований.

Благодарности. Диссертационная работа выполнена на кафедре кристаллографии СПбГУ. Экспериментальные исследования проводились в ресурсных центрах СПбГУ: «Рентгенодифракционные методы исследования» и «Микроскопии и микроанализа» и на кафедре химической технологии и новых материалов (Химический факультет) МГУ имени М.В. Ломоносова.

Автор глубоко признателен научному руководителю - профессору кафедры кристаллографии, д.г.-м.н. Олегу Иоханнесовичу Сийдре за руководство работой и всестороннюю помощь, а также доценту кафедры неорганической химии, МГУ, к.х.н. Дмитрию Олеговичу Чаркину за помощь в выполнении синтезов. Автор благодарит д.г.-м.н. Евгения Васильевича Назарчука за помощь в освоении методов пробоотбора и проведения рентгеноструктурного анализа и д.ф.-м.н Стефановича Сергея Юрьевича за проведение измерений сигнала второй гармоники.

Автор выражает искреннюю благодарность за помощь в освоении различных кристаллографических дисциплин доценту кафедры кристаллографии к.г.-м.н. Татьяне Фёдоровне Семеновой.

Отдельную благодарность автор выражает о к.г.-м.н. Наталии Владимировне Платоновой и сотрудникам ресурсных центров СПбГУ за содействие в проведении экспериментальных исследований.

Положения, выносимые на защиту:

1. Электронейтральные слои $[M^{II}(\text{HSeO}_3)_2]$ являются наиболее устойчивым комплексом в соединениях серии $A_nX_n \cdot M^{II}(\text{HSeO}_3)_2$, ($A = \text{Na}^+$, enH_2^{2+} , pipH_2^{2+} , $M = \text{Mn}^{2+}$, $\text{Co}^{2+} - \text{Zn}^{2+}$, Cd^{2+} , $X = \text{Cl}^-$, Br^-) в условиях высокой кислотности кристаллизационной среды, которая регулируется летучими кислотами. Органические катионы для этих соединений являются структурными аналогами щелочных металлов и участвуют в формировании трёхмерной каркасной архитектуры посредством системы водородных связей с неорганическими слоями.
2. Отсутствие галоген-ионов в структурах новых гидратированных селенитов свинца приводит к слабо асимметричной координации катиона Pb^{2+} , что способствует формированию каркасных построек, редких для оксосолей двухвалентного свинца. В изоструктурных новых соединениях $[\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2(\text{HPO}_3)\text{H}_2\text{O}](\text{H}_2\text{O})$ и $[\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2(\text{SeO}_3)\text{H}_2\text{O}](\text{H}_2\text{O})$ происходит замещение протона на неподеленную электронную пару на катионах Se^{4+} без искажения симметрии и основного каркасного структурного мотива.
3. Структуры 5 новых минералоподобных селенит-галогенидов организованы по принципу «гость-хозяин», что является результатом кристаллизации из газов, а также определяется характером селенофильных и/или галофильных взаимодействий неподеленных электронных пар. Методом ХТР синтезирован Br - Cl аналог саррабусита, где выявлена $[2\text{O}+2\text{O}+2\text{X}]$ смешаннолигандная координация катиона Cu^{2+} .

Основные научные результаты:

1. Синтезировано 24 новых соединения. В процессе расшифровки и уточнения структур выявлено 12 новых структурных типов (Charkin *et al.*, 2023a, стр. 5; Grishaev *et al.*, 2023, стр. 182-184; Siidra & Grishaev., 2024a, стр. 4-5; Charkin *et al.* 2023b, стр. 12; Charkin *et al.*, 2023c, стр. 4; Siidra *et al.*, 2023, стр. 288-289).
2. Полученные результаты показали, что селенистая кислота может образовывать молекулярные кристаллы не только с галидными комплексами, но и с оксоанионами (Charkin *et al.*, 2023a, стр. 5). Оксогруппы выступают в качестве акцепторов при

образовании систем водородных связей. Селенофильные и/или галофильные взаимодействия являются важными структурными стабилизаторами в большинстве изученных новых структур.

3. Впервые синтезировано и структурно охарактеризовано 2 новых полиморфа $(\text{NaCl})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]$ (Grishaev *et al.*, 2023, стр. 182-184). Выявлены предпочтительные условия кристаллизации для каждой из известных модификаций. Высокая кислотность среды, регулируемая летучими кислотами, как например, трифторуксусной кислотой, контролирует разнообразие кристаллизующихся кислых селенитов.
4. Впервые получены безводные селенит-бромид кадмия и меди (Siidra & Grishaev., 2024a, стр. 4-5), а также селенит-хлорид висмута с диселенитными группами.
5. Структуры новых селенитов с органическими молекулами относятся к низкоразмерным и разделяются на ковалентный неорганический и ионный органический слои, связываемые посредством водородных связей (Charkin *et al.* 2023b, стр. 12).
6. На примере новых соединений $[\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2(\text{SeO}_3)\text{H}_2\text{O}](\text{H}_2\text{O})$ и $[\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2(\text{HPO}_3)\text{H}_2\text{O}](\text{H}_2\text{O})$ продемонстрирована возможность замещения протона неподделенной электронной парой на катионах Se^{4+} без искажения основного структурного мотива (Charkin *et al.*, 2023c, стр. 4).
7. Методом химических газотранспортных реакций, синтезирован аналог саррабусита. Уточнена кристаллическая структура. Установлен тип $[2+2+2]$ смешанно лигандной координации катиона Cu^{2+} (Siidra *et al.*, 2023, стр. 288-289). Весьма вероятным представляется образование саррабусита на fumarолах вулканов, а не только в зонах окисления, откуда известен на сегодня минерал.
8. Изучение условий кристаллизации, а также структур полученных соединений, позволило не только расширить понимание кристаллохимии селенитов, но и предсказать возможность образования в природе некоторых структурных типов (напр. $\text{Cd}_7\text{Cu}_2(\text{SeO}_3)_8\text{Br}_2$) (Siidra & Grishaev., 2024a, стр. 4-5).

В получении всех новых научных результатов диссертант принимал непосредственное участие: i). Синтез новых соединений; ii). Выполнение рентгеноструктурных исследований; iii). Расшифровка кристаллической структуры совместно с научным руководителем и другими соавторами научных публикаций.

Глава 1. Литературный обзор

1.1. Минералогия и геохимия селена

Селен является химическим элементом и располагается в периодической системе химических элементов в 4 периоде 16 группе (6 группе главной подгруппы по старой системе). Электронная конфигурация селена - $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^4$, соответственно, количество валентных электронов на внешнем уровне равно 6. Наибольшей устойчивостью в зависимости от физико-химических условий обладают степени окисления 2-, 4+, 6+.

Согласно Shannon & Prewitt, 1970, эффективные радиусы Se^{2-} и S^{2-} равны 1.98 Å и 1.84 соответственно. Данное сходство как радиусов, так и химических свойств позволяет реализацию замещений серы на селен в халькогенидных минералах (Fischer & Zemmann, 1978).

Образование отдельных минералов селена происходит благодаря в первую очередь окислительным процессам ввиду разницы ионных радиусов (1.11/1.17Å для $\text{Se}^{4+}/\text{Se}^{6+}$ против 0.54/0.43Å для $\text{S}^{4+}/\text{S}^{6+}$). Так, согласно работам Krivovichev *et al.*, 2019, 2020, минералогенез возможен по двум путям: окисление сульфидных руд под действием водных растворов при стандартных значениях давлений и температур (Charykova & Krivovichev, 2017), а также в зонах вулканической активности при высоких температурах в результате газотранспортных реакций, протекающих в фумаролах. В данных условиях селениты, как и галогениды, способны выступать в роли транспортного агента. Так на вулкане Толбачик были обнаружены минералы софиит $\text{Zn}_2(\text{SeO}_3)\text{Cl}_2$ (Semenova *et al.*, 1992), аллохалкосеит $\text{Cu}^+\text{Cu}^{2+}_3\text{PbO}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_5$ (Krivovichev *et al.*, 2006) и прюиттит $\text{KPb}_{1.5}\text{Cu}_6\text{Zn}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}_{10}$ (Shuvalov *et al.*, 2013).

Кислородные соединения четырехвалентного селена обладают большим разнообразием кристаллохимических форм. Среди них встречаются диоксид селена SeO_2 , селенистая кислота H_2SeO_3 , анион селенита SeO_3^{2-} и его производные: диселенит $\text{Se}_2\text{O}_5^{2-}$ и гидроселенит HSeO_3^- , степень их конденсации сильно зависит от pH среды (Kovrugina *et al.*, 2015c, 2017a). Катион четырехвалентного селена в кислой среде обладает сильными окислительными свойствами. Среди селенитных минералов встречаются соединения довольно широкого ряда металлов (Krivovichev *et al.*, 2019). Эти соединения лучше растворимы, чем сульфиты (Séby *et al.*, 2001), легче сорбируются в почвах и обладают меньшей биодоступностью по сравнению с селенатами.

Селен, как и сера, является халькофильным неметаллом, и зачастую минералы селена содержат медь. Среди фумарольных минералов часто встречаются оксокомплексы меди. В качестве примеров можно привести францисит $[\text{Cu}_3\text{BiO}_2](\text{SeO}_3)_2\text{Cl}$ (Pring *et al.*, 1990), хлороменит

[Cu₉O₂](SeO₃)₄Cl₆ (Krivovichev *et al.*, 1998), георгбокиит α -[Cu₅O₂](SeO₃)₂Cl₂ (Krivovichev *et al.*, 1999), бернсит KCd[Cu₇O₂](SeO₃)₂Cl₉ (Krivovichev *et al.*, 2002), аллохалькоселит Cu⁺[PbCu₅²⁺O₂](SeO₃)₂Cl₅ (Vergasova *et al.*, 2005), парагеоргбокиит β -[Cu₅O₂](SeO₃)₂Cl₂ (Krivovichev *et al.*, 2017), прюиттит KPb_{0.5}Cu[PbCu₅O₂]Zn(SeO₃)₂Cl₁₀ (Shuvalov *et al.*, 2013) и никсоболевит [Cu₇O₂](SeO₃)₂Cl₆ (Vergasova *et al.*, 2014), образующиеся при температурах до 1000 °С (Krivovichev *et al.*, 2020; Missen *et al.*, 2020).

Селен является обычным побочным продуктом при переработке медных и сульфидных руд. В промышленности его извлекают в виде диоксида из нерастворимого осадка медного анода, который образуется при рафинировании меди из руд и концентратов с содержанием селена от 5 до 25%, а также небольшим количеством теллура (Hoffmann 1989). Добыча селена в основном осуществляется из сульфидных руд меди, никеля или свинца. Минералы селена в основном найдены в гидротермальных месторождениях (Grundmann & Förster, 2017), и зонах окисления рудных месторождений (Charykova & Krivovichev, 2017; Krivovichev *et al.*, 2017), но не имеют большого промышленного значения.

Изучение особенностей кристаллохимии минералов и синтетических соединений, содержащих селенитные, гидроселенитные и диселенитные анионы, стало предметом данной работы.

1.2. Кристаллохимия селена

Четырехвалентный селен выделяется среди других «неполновалентных» катионов тем, что обладает стереохимически активной неподеленной парой электронов. Анион (Se⁴⁺O₃E)²⁻ (E – неподеленная электронная пара) формирует тригонально-пирамидальный комплекс, в котором селен обладает зонтичной координацией и находится в апикальной вершине. При протонировании селенитного аниона водород присоединяется к одной из кислородных вершин с образованием гидроселенит-аниона HSe⁴⁺O₃⁻. При этом протонирование удлиняет связь Se - O примерно на 0.2Å. Гидроселенит-анион может сохраняться как отдельная единица в кристаллической структуре либо перегруппировывается в анион диселенита. Также возможно вторичное протонирование с образованием электронейтрального структурного комплекса H₂Se⁴⁺O₃.

Распределение селенитного аниона как структурного блока зависит от нескольких факторов. Во-первых, это наличие катионов металлов, в координации которого участвуют кислороды селенитной группы. Во-вторых, наличие в структуре дополнительных анионов, как правило, галогенов, ориентирующих на себя неподеленные электронные пары. В-третьих, наличие в структуре водородных связей.

Отсутствие центра симметрии селенитного аниона дает данным соединениям возможность образовывать нецентросимметричные структуры. Отсутствие центра симметрии кристаллической структуры является необходимым условием проявления диэлектрических и нелинейно-оптических свойств. Присутствие «односторонних» полиэдров и «граничных поверхностей», «высланных» неподеленными парами (и галогенид-анионами) часто приводит к формированию открытых и/или пористых структур, в том числе структур солевого включения. Заряд таких анионов обычно компенсируют катионы с правильным координационным окружением, которые нередко образуют подрешетки с необычной топологией, что представляет интерес для получения материалов с необычными магнитными свойствами на основе соединений *d*- и *f*-элементов. Также интересны производные катионов с конфигурацией d^0 , поскольку за счет эффекта Яна – Теллера второго порядка существенно повышается вероятность формирования нецентросимметричных структур с ярко выраженными диэлектрическими и нелинейно-оптическими свойствами (Zimmerman *et al* 2014b, Halasyamani *et al* 1998). Стереохимическую активность могут проявлять и неподеленные пары катионов *p*-металлов в низших степенях окисления, в частности, Tl^+ , Pb^{2+} , Bi^{3+} (Mudring, 2006), в виде несимметричности координационного окружения, а также катионы с ярко выраженным ян-теллеровским эффектом (Jahn & Teller, 1937). В данной работе представлены 3 соединения, содержащие двухвалентные катионы меди и свинца.

Атом Pb обладает четырьмя электронами на внешней оболочке конфигурацией $[Xe]4f^{14}5d^06s^26p^2$. Наиболее распространены степени окисления 0, 2+, 4+. Координация свинца более разнообразна, часто несимметрична, что приводит к широкому набору структурных мотивов и свойств. Катион Pb^{2+} , соответствующий наиболее устойчивой форме свинца как в растворах, так и в твердом теле, является неполновалентным и также может быть описан в терминах стереохимически активных неподеленных пар электронов, однако неподеленная пара может быть как стереохимически активной, так и совершенно инертной (Siidra *et al.*, 2012).

Атом Cu обладает одним электроном на внешней оболочке конфигурацией $[Ar]3d^{10}4s^1$, но исключительно легко возбуждается до двухвалентного состояния с конфигурацией $3d^9$. Такая конфигурация вкпе с низкой энергией стабилизации кристаллическим полем способствует проявлению особенно сильного Ян-Теллеровского эффекта, который выражается в сжатии (гораздо чаще – в растяжении) координационного полиэдра меди (исходно – октаэдра) вдоль

одного из направлений. В некоторых случаях в поле даже достаточно слабых лигандов «теряются» одна или обе аксиальные вершины октаэдра, что приводит к изменению окружения на тетрагонально-пирамидальное или плоскоквадратное (Charkin *et al.*, 2019; Markovski *et al.*, 2019, 2020 а, б, с). Из всех катионов *d*-металлов Cu^{2+} , по-видимому, обладает наиболее структурно-нежесткой координационной сферой.

Соединения, представленных в данной работе, можно разделить на три группы. К первой относятся соединения, полученные растворными методами содержащие одно- или двукратно протонированные селенитные анионы, в структурах которых наблюдаются сложные системы водородных связей. Преимущественно они состоят из незаряженных слоев $[\text{M}(\text{HSeO}_3)_2]$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co} - \text{Zn}, \text{Cd}$), декорированных галогенид-анионами. Ко второй группе можно отнести соединения, содержащие селенитные анионы SeO_3^{2-} , свинец, а также воду и дополнительные анионы (перренат и нитрат), полученные растворными методами при повышенной температуре. Третья группа – это безводные соединения, содержащие свинец, висмут, медь, кадмий, полученные методом химических газотранспортных реакций. Ранее были подробно изучены соединения меди состава $(\text{AX})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]$ ($\text{A} = \text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4, \text{Rb}, \text{Cs}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) (Charkin *et al.*, 2019; Markovski *et al.*, 2019, 2020 а,б). Структура слоев образована водородно-связанными димерами $(\text{HSeO}_3)_2^{2-}$, которые координируют катион меди по мотиву слегка искаженного плоского квадрата. Эти квадраты могут дополняться одним или двумя анионами галогена или нитрата до квадратной пирамиды или тетрагональной бипирамиды (растянутого октаэдра), что существенно зависит от размера катиона A^+ . В настоящий момент известны несколько структур, в которых прослеживается аналогия селенит-фосфит (Kovrugin *et al.*, 2016b), однако это не относится к соединениям свинца, включая структуры с дополнительными анионами. Известные из литературы соединения построены в виде каркаса, где полиэдры металлов соединены мостиками SeO_3^{2-} и HPO_3^{2-} , а полости сформированы «мицеллами» из неподеленных электронных пар селена либо водородами фосфита. Известные же селенит-нитраты имеют каркасный мотив и, в отличие от слоистых гидроселенитов меди, не включают дополнительных катионов. Наибольший интерес представляют соединения в системе $\text{Cu-Pb-SeO}_3\text{-Cl/Br}$. В работе Siidra *et al.*, 2018 получено 9 представителей данного семейства, демонстрирующих широкое разнообразие каркасов, среди которых встречаются соединения со слоистым мотивом, а также подобие «солей включения». Таким образом, вышеописанные семейства обладают широким потенциалом к расширению и демонстрации различных свойств.

Глава 2. Новые кислые селениты щелочных и переходных металлов

2.1. Кристаллохимические особенности новых кислых селенитов меди и щелочных металлов

2.1.1. Синтез новых соединений

Одним из наиболее успешных в дизайне и синтезе низкоразмерных структур может считаться сочетание катионов с неподеленной электронной парой и галогенид анионов, а также их кристаллохимических аналогов, таких как нитраты. Синтез с участием катионов переходных металлов зачастую приводит к кристаллизации соединений, проявляющих низкоразмерный магнетизм (Asai & Kiriyama, 1973; Verdonosov *et al.*, 2013), а также другие интересные свойства. В настоящее время известно несколько семейств соединений, основанных на двумерных строительных блоках. Среди них встречаются арсениты, селениты и теллуриды. AsO_3^{3-} и SeO_3^{2-} , в отличие от TeO_3^{2-} , способны находиться в частично или даже полностью протонированной форме (Tellgren & Liminga, 1973; Vinogradova, 1981; Shuvalov *et al.*, 1984; Sheldrick & Häusler, 1985, 1987; Effenberger *et al.*, 1990), приводя к образованию системы водородных связей и соединениям, которые можно рассматривать как молекулярные неорганические полимеры (Markovski *et al.*, 2020a). Вероятно, наиболее многочисленным и тщательно изученным является семейство гидроселенитов меди на основе электронейтральных слоев $[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]$ (Baran *et al.*, 1991; Feng *et al.*, 2006; Markovski *et al.*, 2019; Charkin *et al.*, 2019). Недавнее исследование соединений $(\text{AX})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]$ ($\text{A} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{NH}_4^+$; $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$) показало, что замещение галогенид-аниона не влияет существенно на структуру, а размер катиона оказывает значительное влияние на параметры слоя (AX) . Таким образом катионы натрия и калия образуют 2 различные моноклинные структуры, причем калиевое соединение изоструктурно известному $(\text{RbX})[\text{Zn}(\text{HSeO}_3)_2]$ (Spirovski *et al.*, 2007). Более крупные катионы рубидия, цезия и аммония приводят к образованию ромбических модификаций, изоструктурных первому описанному соединению данной серии $(\text{NH}_4\text{Cl})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]$ (Trombe *et al.*, 1997). Данные топологии отличаются в первую очередь координацией катиона меди CuO_4X_n , где $n = 0-2$, увеличиваясь по мере уменьшения радиуса катиона щелочного металла и отдаления апикальных вершин октаэдра от центрального атома.

Все соединения из семейства гидроселенитов меди были получены путем медленного испарения сильноокислых водных растворов при комнатной температуре. Синтез данным методом обычно приводит к получению полифазных продуктов, соответствующий галогенид одновалентного или двухвалентного катиона необходимо использовать в большом (от 6 до 10-кратного) избытке. Зародышевые фазы образуются и устойчивы в относительно узких диапазонах pH, т.е. в течение определенного периода испарения, после которого, по крайней мере в случае галогенидов, они претерпевают различные превращения (Charkin *et al.*, 2019). Кроме того, на более поздних стадиях испарения также образуются соединения, не содержащие меди, со специфической структурой (Markovski *et al.*, 2020a,b). Синтез $(\text{NaCl})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]$ из свежеприготовленных водных растворов позволил получить голубые игольчатые кристаллы соединения, впервые полученные в запаянных кварцевых трубках методом химической газотранспортной реакции (Kovrugin *et al.*, 2015b). Однако пересмотр поликристаллической массы после хранения в закрытом флаконе в течение года во избежание полного высыхания выявило присутствие еще одного типа окрашенных кристаллов (желтовато-зеленых), которые, как выяснилось, принадлежат к новой полиморфной модификации соединения $(\text{NaCl})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]$. Поскольку было обнаружено, что он изоструктурен $(\text{KCl})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]$ (см. ниже), было предпринято новое исследование в поисках возможных смешанных кристаллов $'(\text{NaCl}, \text{KCl})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]'$. Однако в ходе синтеза был обнаружен новый (третий) полиморф соединения натрия, получивший название $(\text{NaCl})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]$ -III, с другим новым типом структуры.

Кристаллы $(\text{NaCl})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]$ -II были отобраны из того же образца, из которого были отобраны кристаллы ранее известного $(\text{NaCl})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]$ -I (Charkin *et al.*, 2019) после выдерживания около 1 года в закрытом флаконе в небольшом количестве маточного раствора при комнатной температуре.

Зеленовато-голубые монокристаллы $(\text{NaCl})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]$ -III были получены в серии экспериментов, направленных на возможные смешанные соединения $(\text{NaCl}, \text{KCl})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]$. 5 исходных растворов, содержащих 5-*n* ммоль NaCl, *n* ммоль KCl (*n* = 0-4), 1 ммоль CuCl_2 и 3 ммоль H_2SeO_3 в 50 мл дистиллированной воды. Осадки селенита меди растворяли, добавляя 0.3 – 0.5 мл трифторуксусной кислоты и слегка нагревая в течение нескольких минут (не выше 45 °C). Как и в предыдущих случаях, цвет растворов постепенно менялся при выпаривании при комнатной температуре с голубоватого на зеленый и желтоватый; зеленые и синие игольчатые кристаллы (Рисунок 2.1) образовывались в течение трех-пяти недель (Grishaev *et al.*, 2023).

Исследования в химически родственных системах $\text{NaBr} - \text{KBr} - \text{CuBr}_2 - \text{H}_2\text{SeO}_3$ не привели к получению каких-либо новых соединений, содержащих медь.

Полуколичественный электронный микрозондовый анализ $(\text{NaCl})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]\text{-II}$ и $(\text{NaCl})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]\text{-III}$ соединений, описанных здесь (система LINK AN-10000 EDS), не выявил никаких других элементов, кроме Na, Cu, Se и Cl с атомным номером больше 11 (Na).

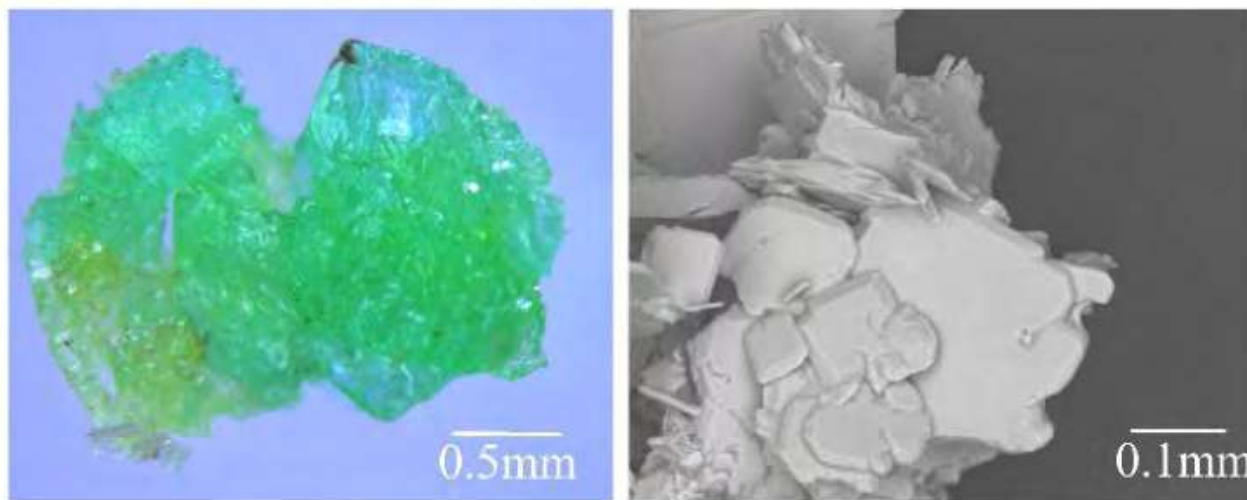


Рис. 2.1. Микрофотографии кристаллов $(\text{NaCl})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]\text{-II}$ (светло-зеленые) и $(\text{NaCl})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]\text{-I}$ (голубые), сделанные на оптическом (слева) микроскопе и SEM (справа) микроскопе.

2.1.2. Монокристалльный рентгеноструктурный эксперимент

Структурные данные новых соединений были собраны с помощью рентгеновского монокристалльного дифрактометра Rigaku XtaLAB Synergy-S, оснащенного детектором PhotonJet-S, работающим с излучением MoK α при 50 кВ и 1 мА. Был отобран монокристалл каждого соединения и собрано более полусферы данных с шириной кадра $0,5^\circ$ по ω , и на подсчет каждого кадра было затрачено 10 секунд. Данные проинтегрированы и скорректированы с учетом поглощения с применением модели типа Multyscan с использованием дифракционных программ Rigaku Oxford CrysAlis Pro. Структуры соединений уточнены с использованием программного пакета SHELX (Sheldrick, 2015). Все атомы H локализованы на основе анализа разностных карт электронной плотности Фурье и уточнены с учетом фиксации расстояния O – H в пределах 1.00 ± 0.005 Å. Экспериментальные параметры приведены в таблице 2.1, а межатомные расстояния - в таблицах 2.2 и 2.3.

Таблица 2.1. Кристаллографические данные и параметры уточнения структур (NaCl)[Cu(HSeO₃)₂]-II и (NaCl)[Cu(HSeO₃)₂]-III.

Соединение	(NaCl)[Cu(HSeO ₃) ₂]-II	(NaCl)[Cu(HSeO ₃) ₂]-III
Пр. гр.	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>
<i>a</i> , Å	6.1754(5)	11.1204(3)
<i>b</i> , Å	5.3823(4)	29.0105(7)
<i>c</i> , Å	10.4442(8)	9.0128(2)
<i>β</i> , °	100.3420(10)	93.236(2)
<i>V</i> , Å ³	567.0(2)	2902.97(12)
<i>Z</i>	2	16
<i>F</i> (000)	350	2800
Излучение	MoKα	MoKα
Диапазон <i>h, k, l</i>	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 7, -4 ≤ <i>k</i> ≤ 7, -13 ≤ <i>l</i> ≤ 13	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 17, -46 ≤ <i>k</i> ≤ 45, -14 ≤ <i>l</i> ≤ 9
Общее количество рефлексов	2528	45315
Количество независимых рефлексов	805	6474
<i>R</i> ₁ [<i>F</i> > 4σ(<i>F</i>)]	0.014	0.038
<i>wR</i> ₁ [<i>F</i> > 4σ(<i>F</i>)]	0.037	0.060
<i>GOF</i>	1.164	1.037
CCDC	2236369	2236370

Таблица 2.2. Таблица межатомных расстояний(Å) в структуре (NaCl)[Cu(HSeO₃)₂]-II.

Cu1-O2	1.9757(14) ×2
Cu1-O1	2.0291(14) ×2
Cu1-Cl1	2.6058(9)
Cu1-Cl1	2.7765(9)
Na1-O3	2.4898(19) ×2
Na1-O1	2.5426(16) ×2
Na1-O2	2.6165(16) ×2
Na1-Cl1	3.3302(6) ×2
Se1-O2	1.7026(15)
Se1-O1	1.7068(14)
Se1-O3	1.7490(16)
Se1-Cl1	3.1474(4)
Se1-Cl1	3.4530(5)

Таблица 2.3 Таблица межатомных расстояний (Å) в структуре (NaCl)[Cu(HSeO₃)₂]-III.

Se1-O1	1.670(3)	Cu1-O2	1.955(3)	Na1-OH8	2.251(3)
Se1-O2	1.691(3)	Cu1-O9	1.963(3)	Na1-OH5	2.257(3)
Se1-OH1	1.746(3)	Cu1-O10	1.967(3)	Na1-O7	2.487(3)
Se1-Cl3	3.4860(11)	Cu1-O5	1.983(3)	Na1-O8	2.736(3)
Se1-Cl4	3.5875(11)	Cu1-Cl2	2.7180(10)	Na1-Cl1	2.881(2)
		Cu1-Cl4	2.8490(11)	Na1-Cl2	2.969(2)
Se2-O3	1.681(3)				
Se2-O4	1.690(3)	Cu2-O13	1.947(3)	Na2-OH1	2.310(3) ×2
Se2-OH2	1.738(3)	Cu2-O14	1.963(3)	Na2-O15	2.685(3) ×2
Se2-Cl3	3.3729(11)	Cu2-O4	1.970(3)	Na2-Cl3	2.8654(11) ×2
		Cu2-O7	1.981(3)		
Se3-O5	1.682(3)	Cu2-Cl4	2.6938(11)	Na3-OH4	2.272(4)
Se3-O6	1.688(3)	Cu2-Cl2	2.8702(10)	Na3-OH3	2.287(4)
Se3-OH3	1.753(3)			Na3-O9	2.546(4)
Se3-Cl4	3.5068(12)	Cu3-O11	1.940(3)	Na3-O10	2.905(4)
		Cu3-O1	1.959(3)	Na3-Cl4	2.865(2)
Se4-O7	1.685(3)	Cu3-O16	1.962(3)	Na3-Cl4	2.934(3)

Se4-O8	1.693(3)	Cu3-O6	1.977(3)		
Se4-OH4	1.737(3)	Cu3-Cl1	2.7634(10)	Na4-OH7	2.288(4)
Se4-Cl4	3.3659(12)	Cu3-Cl3	2.8543(10)	Na4-OH6	2.310(3)
Se4-Cl3	3.5796(11)			Na4-O3	2.637(3)
		Cu4-O12	1.951(3)	Na4-O5	2.804(3)
Se5-O9	1.680(3)	Cu4-O8	1.977(3)	Na4-Cl1	2.882(2)
Se5-O10	1.687(3)	Cu4-O15	1.978(3)	Na4-Cl2	2.859(2)
Se5-OH5	1.763(3)	Cu4-O3	1.988(3)		
Se5-Cl2	3.3627(11)	Cu4-Cl3	2.7199(10)	Na5-Na5*	1.274(8)
Se5-Cl2	3.6282(11)	Cu4-Cl1	2.7884(10)	Na5-OH2	2.213(5)
				Na5-OH2	2.330(5)
Se6-O11	1.685(3)			Na5-O11	2.500(5)
Se6-O12	1.688(3)			Na5-O12	2.757(5)
Se6-OH6	1.765(3)			Na5-Cl3	2.932(4)
Se6-Cl1	3.4449(11)			Na5-Cl3	2.935(4)
Se6-Cl1	3.5728(11)				
Se7-O13	1.685(3)				
Se7-O14	1.698(3)				
Se7-OH7	1.769(3)				
Se7-Cl2	3.4866(11)				
Se7-Cl2	3.6008(11)				
Se8-O15	1.683(3)				
Se8-O16	1.694(3)				
Se8-OH8	1.773(3)				
Se8-Cl1	3.4270(11)				

*заселенность позиции Na5 = 50%

2.1.3. Кристаллические структуры новых полиморфных модификаций (NaCl)[Cu(HSeO₃)₂]

В структуре (NaCl)[Cu(HSeO₃)₂]-II катионы Na⁺ окружены шестью атомами кислорода (два из которых протонированы) и двумя атомами хлора ($d(\text{Na}-\text{O}) = 2.490(2) \text{ \AA} - 2.617(2) \text{ \AA}$, $d(\text{Na}-\text{Cl}) = 3.3302(6) \text{ \AA}$). Катион Cu²⁺ образует октаэдр [4 + 2] со смешаннолигандной координацией CuO₄Cl₂, образованной плоским квадратом с расстояниями Cu-O в диапазоне 1.976(1) Å - 2,029(1) Å и двумя более длинными апикальными связями Cu - Cl длиной 2.6058(9) Å – 2.7765(9) Å. Таким образом, структура (NaCl)[Cu(HSeO₃)₂]-II отличается от структуры (KCl)[Cu(HSeO₃)₂], где расстояния между связями Cu – Cl составляют 2.623(5) Å и 3.184(1) Å, т.е. искажение Яна-Теллера (Jahn & Teller, 1937) октаэдра CuO₄Cl₂ в соединении натрия менее выражено. Вероятной причиной является разница в размерах между K⁺ и Na⁺; которое приводит к тому, что в первом случае расстояние между слоями [Cu(HSeO₃)₂] больше, и образование мостиков Cu – Cl – Cu, по всей видимости, невозможно. Кроме того, расстояния Cu - Cu внутри слоя [Cu(HSeO₃)₂] больше в (KCl)[Cu(HSeO₃)₂] по сравнению с (NaCl)[Cu(HSeO₃)₂]-II. (см. Рисунок 2.2 и 2.3)

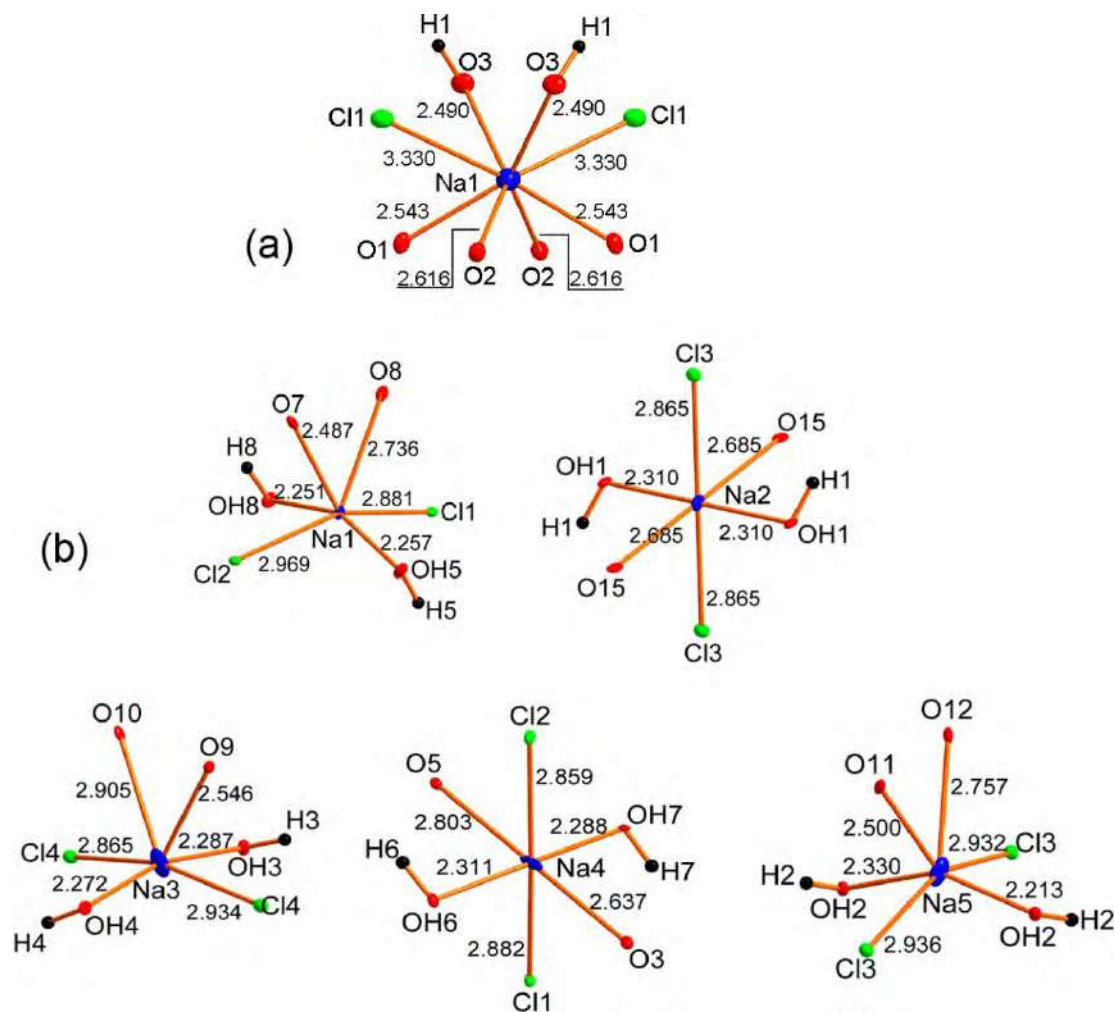


Рис. 2.2. Координационное окружение катионов Na⁺ в структурах (NaCl)[Cu(HSeO₃)₂]-II (a) и (NaCl)[Cu(HSeO₃)₂]-III (b)

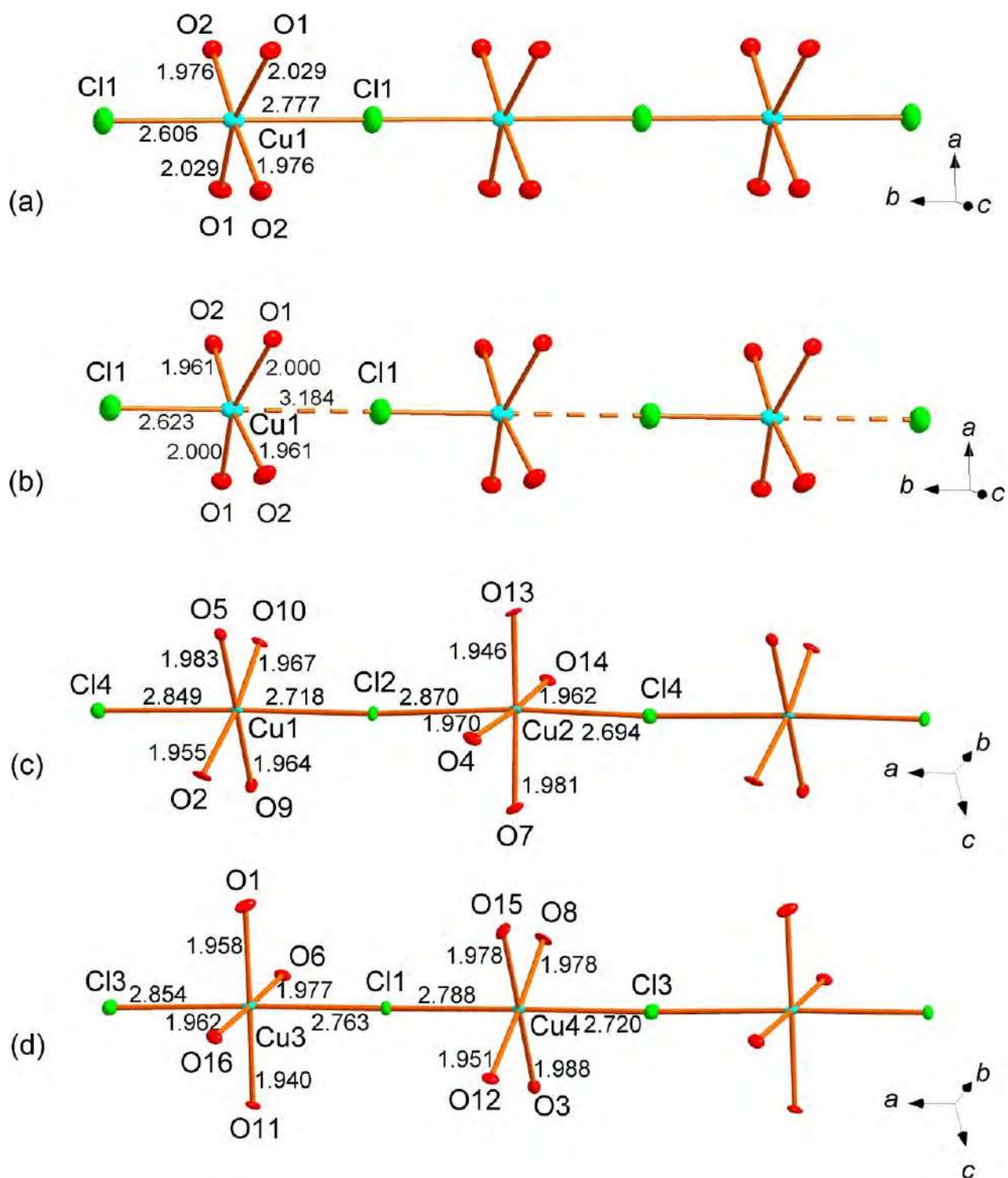


Рис. 2.3. Координационное окружение атомов Cu в структурах $(\text{NaCl})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]\text{-II}$ (a), $(\text{KCl})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]$ (по Markovski et al 2020, (b)) и $(\text{NaCl})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]\text{-III}$ (c и d)

Атомы селена находятся в сплюснутых тетраэдрах HSeO_3E . Разница в расстояниях $\text{Se}-\text{O}$ обусловлена протонированием одной вершины группы SeO_3 . Расстояния $\text{Se}-\text{O}$ и $\text{Se}-\text{OH}$, равные 1.70 Å и 1.75 Å, незначительно варьируются в пределах данного семейства.

В более сложной структуре другого полиморфа $(\text{NaCl})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]$ -III пять симметрично независимых катионов Na^+ имеют два различных координационных окружения, которые сильно отличаются от таковых в $(\text{NaCl})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]$ -II. Плоско-квадратное окружение атома $\text{Na}5$ состоит из двух позиций с заселенностью 50%. Атомы $\text{Na}1$, $\text{Na}3$ и $\text{Na}5$ расположены в центре неправильных полиэдров $\text{NaO}_2(\text{OH})_2\text{Cl}_2$, тогда как атомы $\text{Na}2$ и $\text{Na}4$ образуют искаженные октаэдры $\text{NaO}_2(\text{OH})_2\text{Cl}_2$. Связи $\text{Na}-\text{Cl}$ лежат в диапазоне 2.859(2) – 2.969(2) Å, что заметно меньше по сравнению с 3.3302(6) Å у $(\text{NaCl})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]$ -II. (Рисунок 2.2 и 2.3)

Все четыре симметрично-независимых атома Cu в $(\text{NaCl})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]$ -III координируются четырьмя атомами кислорода на одинаковых расстояниях $\text{Cu}-\text{O} \approx 1,95$ Å, образуя плоские квадраты CuO_4 , дополненные двумя анионами Cl^- в апикальных позициях, что приводит к образованию искаженных октаэдров CuO_4Cl_2 , наподобие аналогичных полиэдров в структуре $(\text{NaCl})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]$ -II. Длины связей $\text{Cu}-\text{Cl}$ находятся в диапазоне 2.694(1) – 2.870(1) Å; октаэдры CuO_4Cl_2 имеют общие вершины Cl и образуют цепочки. В целом, слои $[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]$ в $(\text{NaCl})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]$ -III демонстрируют новый характер взаимной ориентации HSeO_3 -групп, ранее не наблюдавшийся у других представителей семейства $(\text{AX})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]$ (Charkin *et al* 2019).

$(\text{NaCl})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]$ -II изоструктурен $(\text{KCl})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]$. Однако имеются существенные различия в окружении катиона Cu^{2+} . Координационное число катиона Cu^{2+} уменьшается с увеличением ионных радиусов A^+ вследствие увеличения их радиусов. Как было отмечено ранее (Charkin *et al.* 2019), структуры соединений $(\text{AX})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]$ можно охарактеризовать как трехмерные каркасы $[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}]^-$, в которых анионы Cl^- «сшивают» слои $[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]$ и пустоты, заполненные катионами щелочных металлов или аммония. В случае с катионом Na^+ , имеющем наименьший ионный радиус, расстояния $\text{Cu}-\text{Cu}$ наиболее короткие (Рисунок 2.4). В структуре $(\text{KCl})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]$ эти расстояния больше и асимметрия координации меди увеличивается. Эту ситуацию можно считать промежуточной между искаженной октаэдрической и квадратно-пирамидальной координацией Cu^{2+} . Наконец, в структуре $(\text{RbCl})(\text{Zn}(\text{HSeO}_3)_2)$ (Spirovski *et al.* 2007) Zn^{2+} формирует классическую квадратно-пирамидальную координацию, что соответствует его тенденции к меньшим координационным числам по сравнению с Cu^{2+} . Возможно, данная тенденция будет наблюдаться в структурах еще не изученных соединений $(\text{AX})[\text{Zn}(\text{HSeO}_3)_2]$ с $A = \text{K}$ и Cs .

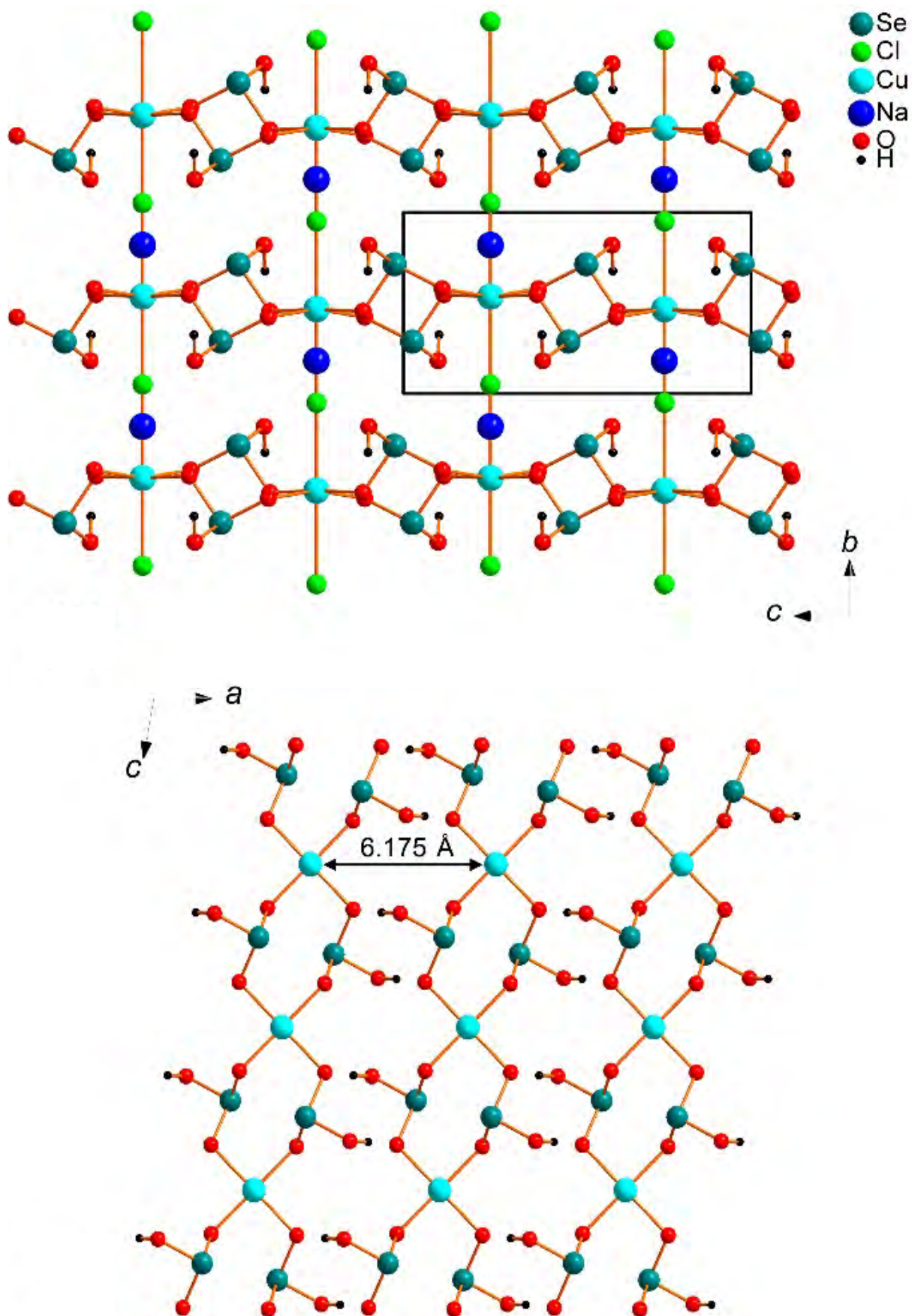


Рис. 2.4. Общая проекция структуры $(\text{NaCl})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]\text{-II}$ (a) и слой $[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]^0$ в структуре $(\text{NaCl})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]\text{-II}$

В обеих двух новых полиморфных модификациях $(\text{NaCl})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]$ общей особенностью является образование медно-селенитной субструктуры, оканчивающейся оболочкой «неподеленной электронной пары», обращенной к анионам хлора. Взаимодействия Se-Cl, по-видимому, важны для стабилизации полученных структурных архитектур. Наиболее короткие контакты Se-Cl, равные $3.1474(4)\text{Å}$, наблюдаются в структуре $(\text{NaCl})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]$ -II (табл. 2.2). Эти расстояния значительно больше у $(\text{NaCl})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]$ -III и начинаются с $3.366(1)\text{Å}$ в случае Se4-Cl4 (табл. 2.3).

Структурная организация $(\text{NaCl})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]$ -III весьма схожа с аналогичной для $(\text{NaCl})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]$ -I (Kovrugin *et al.* 2015c), в которой катионы Na^+ разупорядочены. В промежуточном слое $(\text{NaCl})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]$ -I и $(\text{NaCl})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]$ -III (Рисунки 2.4 и 2.5) неподеленные электронные пары Se^{IV} направлены друг к другу, образуя «мицеллы». Таким образом, полости в трехмерных каркасах этих структур в шахматном порядке заполнены либо катионами натрия, либо неподеленными электронными парами Se^{IV} . В структуре $(\text{NaCl})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]$ -II образование таких мицелл с неподеленной парой выражено в меньшей степени.

Структура $(\text{NaCl})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]$ -III имеет наиболее сложную архитектуру среди соединений семейства $[\text{M}^{2+}(\text{HSeO}_3)_2]$. Была сделана попытка получить изоструктурное соединение, содержащее K и Na. Вместо получения смешанного представителя серии калий откладывается на первых стадиях кристаллизации в виде, вероятно, менее растворимого $(\text{KCl})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]$, который не включает в себя заметных количеств Na^+ , вероятно, из-за существенной разницы в размерах между Na^+ и K^+ . Таким образом, система на основе хлорида натрия представляется наиболее структурно универсальной. Относительно слабая совместимость размеров Na^+ и полостей каркаса $[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}]^-$, вероятно, тормозит кристаллизацию и, возможно, делает ее более чувствительной к внешним факторам, таким как скорость испарения или присутствие других частиц в среде раствора. Отметим, что по времени кристаллизации полиморфы $(\text{NaCl})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]$ образуются в порядке $\text{I} \rightarrow \text{III} \rightarrow \text{II}$. Структуры полиморфов I и III близки, но несколько большее время кристаллизации III (вероятно, из-за обеднения маточного раствора Cu^{2+} и HSeO_3^- из-за осаждения $(\text{KCl})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]$ и низкого исходного содержания Na^+) способствует формированию более упорядоченного мотива, соответствующего хорошо развитой надстройке. Наконец, очень длительное время кристаллизации, необходимое для формирования полиморфа II, приводит к полностью упорядоченной, хотя и несколько иной структуре. Подобный полиморфизм возможен в химически родственных системах, например, $\text{AX} - \text{ZnX}_2$ или $\text{CdX}_2 - \text{H}_2\text{SeO}_3$.

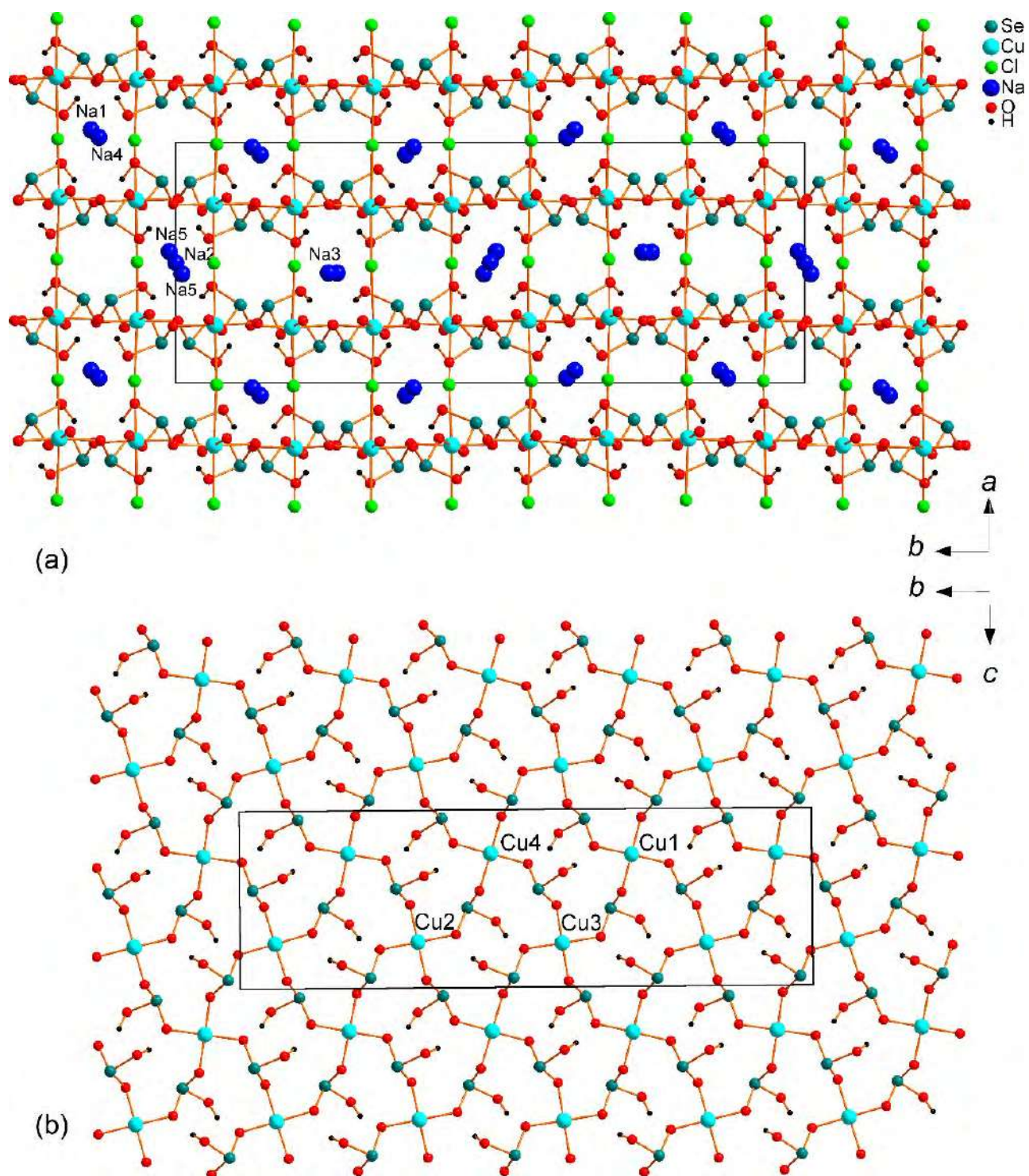


Рис. 2.5. Общая проекция структуры $(\text{NaCl})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]\text{-III}$ (a) и слой $[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]^{0-}$ в структуре $(\text{NaCl})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]\text{-III}$.

2.1.4. Инфракрасная спектроскопия

Инфракрасный спектр образца $(\text{NaCl})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]\text{-II}$ был получен на порошковой пробе, смешанной с предварительно высушенным KBr , использованным в качестве эталона. Съемка проводилась с использованием ИК-Фурье-спектрометра Bruker Vertex 70 с разрешением 4 cm^{-1} . При помощи программного комплекса OPUS спектр предварительно снятого KBr вычитался из спектра исследуемых образцов. Полный спектр приведен на рисунке 2.6. Полосу 453 cm^{-1} можно условно отнести к валентным колебаниям $\text{Cu} - \text{O}$ по аналогии с катионом $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ (Berger, 1976). Деформационные колебания $\text{Cu} - \text{O}$ лежат за пределами диапазона съемки. Сильные колебания в диапазоне $1205 - 787 \text{ cm}^{-1}$ и 509 cm^{-1} соответствуют $[(\text{HSeO}_3)_2]^{2-}$ -димерам, связанным водородными связями (Kretzschmar *et al.*, 2015). Валентные колебания связей $\text{Se} - \text{O}$ обычно лежат в диапазоне $754\text{-}679 \text{ cm}^{-1}$ (Valkonen *et al.*, 1986; Kretzschmar *et al.*, 2015), в то время как моды $\text{Se} - \text{OH}$ наблюдаются при 480 cm^{-1} (Nakamoto, 2009). Полосы при $2829 - 2292 \text{ cm}^{-1}$ соответствуют колебаниям $\text{O} - \text{H}$.

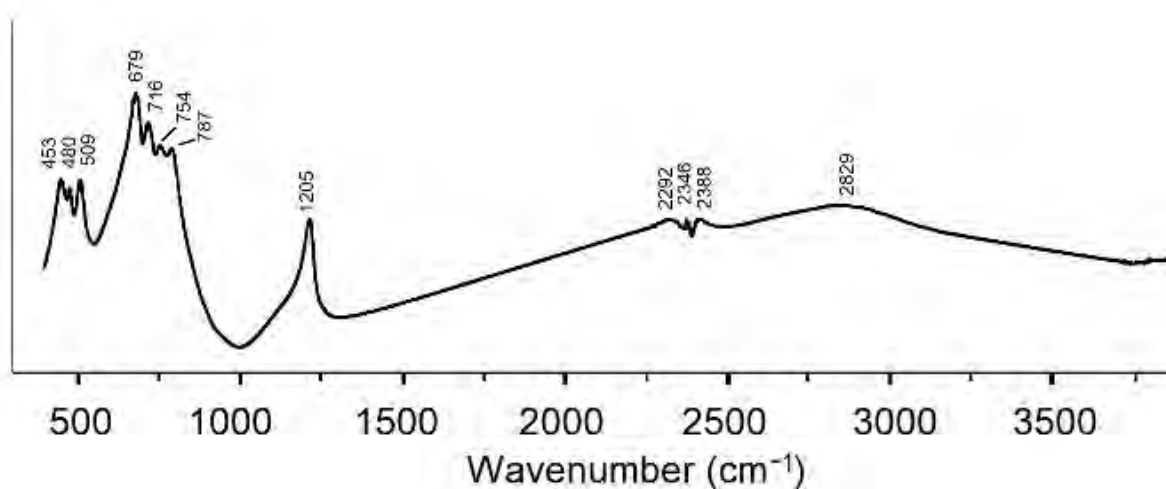


Рис. 2.6. Инфракрасный спектр поглощения $(\text{NaCl})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]\text{-II}$

2.2. Кристаллохимические особенности новых кислых селенитов переходных металлов и органических катионов

2.2.1. Синтез новых соединений

Соединения, сочетающие в себе органическую и неорганическую подструктуры, часто используются при синтезе цеолитов (Xiao *et al.*, 2020), где органическая часть структуры выступает в роли темплата для образования полостей в неорганическом каркасе. Другое применение органо-неорганических соединений – медицина, в первую очередь доставка микроэлементов и лекарств в организм. При этом в основном в рамках кристаллической структуры молекулы темплата образуют систему водородных связей с неорганическим каркасом. Было отмечено, что среди галогенид-гидроселенитов меди соединения аммония являются полными структурными аналогами рубидий - и цезийсодержащих соединений (Charkin *et al.*, 2019, Spirovski *et al.*, 2007), в то время как среди нитратов они способствуют образованию соединения с наиболее сложной межслойной структурой, $(\text{NH}_4\text{NO}_3)_3[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]$ (Lafont & Trombe, 1995). Катионы NH_4^+ образуют прочные направленные водородные связи с нитрат-анионами. Это позволяет предположить, что некоторые другие соединения, в частности органические катионы аммония, также могут быть включены в межслоевое пространство. Первоначально это было продемонстрировано при получении кадмий содержащего соединения $(\text{enH}_2)[\text{Cd}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}_2]$ (enH_2^{2+} = катион этилендиаммония, $\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^{2+}$) (Pasha *et al.*, 2003); позже появились сообщения об изоструктурных соединениях на основе кобальта и меди (Feng *et al.*, 2006). Топология слоев в их структуре, по существу, такая же, как в $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}_2]$ и $[\text{A}_2(\text{H}_2\text{O})_n][\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}_2]$ ($\text{A} = \text{K}$, $n = 2$; $\text{A} = \text{Cs}$, $n = 0$). Существование родственного пиперазиниевого соединения также было отмечено в (Pasha *et al.*, 2003), однако не было представлено никаких данных и не упоминались возможные аналоги. Тем не менее, катионы этилендиаммония и пиперазиния характеризуются почти одинаковыми расстояниями между донорными центрами аммонийных водородных связей, хотя количество “активных” N–H связей различно (6 вместо 4). В настоящем исследовании мы провели обширный поиск возможных аналогов среди селенит-галогенидов водорода, дипротонированного этилендиамина (enH_2^{2+}), пиперазина (pipH_2^{2+}), N,N0-диметилендиаммина (dmedaH_2^{2+}) и N-метилпиперазина (mpipH_2^{2+}) (Рисунок 2.7) и переходных металлов Co, Cu, Zn и Cd, о которых сообщалось ранее, для формирования слоев $[\text{M}^{\text{II}}(\text{HSeO}_3)_2]$. Кроме того, были проведены тестовые эксперименты с галогенидами магния, марганца и никеля.

Синтез производился методом изотермического испарения сильнокислого водного раствора (Charkin *et al.*, 2023b). В качестве реагентов использовались селенистая кислота, галогенид двухвалентного металла и органическое вещество в соотношении 1:1:3 соответственно. 1 мл раствора MX_2 смешивали с 3 мл 1 М раствора H_2SeO_3 . Затем по каплям добавляли 1 мл раствора диамина при перемешивании с помощью небольшого стеклянного стержня. В работах (Charkin *et al.*, 2019, Lafront *et al.*, 1995, Pasha *et al.*, 2003) было показано, что 50% избыток селенистой кислоты необходим для подавления образования нерастворимых селенитов металлов и конкурентного образования галометаллатов, которые легко образуются при дополнительном добавлении соляной кислоты (Charkin *et al.*, 2019). Как правило, после введения этилендиамина наблюдалось выпадение осадка или помутнение из-за образования $\text{MSeO}_3 \cdot \text{aq}$, которые в основном исчезали после введения этилендиамина, перемешивании и нагревании до температуры 50-60 °С в течение 5-10 минут на конфорке. Во избежание образования пены добавляли несколько капель воды. В случае $M = \text{Cu}$ или Cd , которые образуют менее растворимые селениты, слоистый зеленый и белый осадки (соответственно) растворяли после нагревания и добавления 0.1–0.7 мл трифторуксусной кислоты в случае галогенидов и 0.1–0.5 мл 50%-ной азотной кислоты для нитратов в соответствии с ранее разработанными протоколами. (Charkin *et al.*, 2019, Grishaev *et al.*, 2023). В одном или двух случаях следы $\text{CdSeO}_3 \cdot \text{aq}$ сохранялись, но со временем растворялись, когда начинали формироваться кристаллы целевых соединений. Растворы галогенидов (бесцветные в случае $M^{\text{II}} = \text{Mg}$, Zn и Cd , первоначально розовые для Mn , фиолетовые для Co , зеленые в случае Ni и синие в случае Cu) оставляли испаряться в условиях окружающей среды. Кристаллизация началась через несколько недель после того, как цвет галогенсодержащих растворов стал сиреневым (Co), зеленым (Cu-Cl) или коричневатым (Cu-Br); цвет кристаллов, содержащих Cu и Co , был голубовато-зеленым и темно-фиолетовым соответственно. Промежуточное изменение в растворе цвета, вероятно, указывает на временное образование $[\text{MX}_4^{2-}]$ из-за присутствия в растворе свободной галогеноводородной кислоты. Для растворов, содержащих Mn и Ni (а также во всех

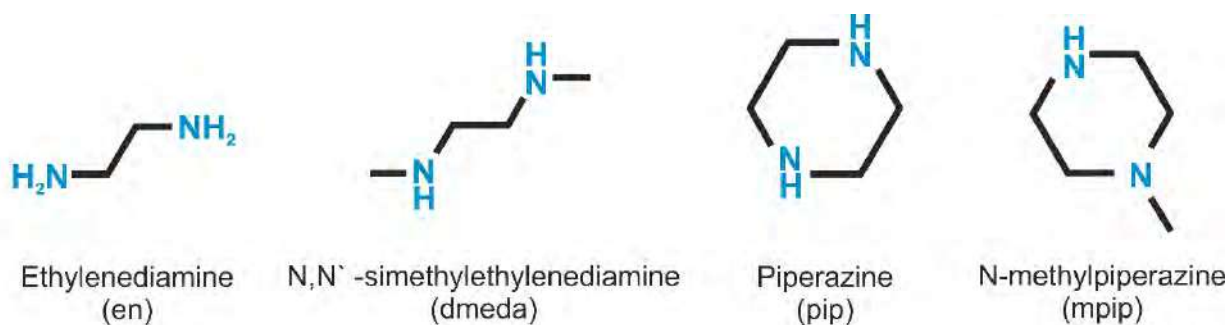


Рис. 2.7. Структурные формулы органических комплексов (слева направо): этилендиамин (en), N, N'-диметилэтилендиамин (dmeda), пиперазин (pip), N-метилпиперазин (mpip).

экспериментах с нитратами), изменения цвета не наблюдалось. Кристаллы, содержащие Mn и Ni, были серовато-розовыми и коричневато-желтыми. Кристаллы, выращенные в растворах, содержащих Mg, были относительно низкого качества. Иногда небольшие количества красного селена выпадали в осадок из-за восстановления селенистой кислоты, что не влияло на образование и рост целевых кристаллов. Исключением был dmeda, который быстро окислялся селенистой кислотой, поэтому дальнейших исследований с данным компонентом не производилось. Кристаллы собирали и хранили в закрытых эппендорфах под капелькой маточного раствора. Дальнейшее выпаривание маточных растворов привело к повторному осаждению кристаллов, имеющих схожий цвет и внешний вид. В большинстве этих опытов были получены целевые галогениды гидроселенита для en, всего несколько - для рiр и ни одного - для mрiр. В большинстве случаев также наблюдались кристаллы некоторых побочных продуктов, которые образовывались либо из-за нестехиометрического соотношения реагентов в исходной загрузке или вместо целевого соединения. Основанные на сочетании диамина, катиона металла и аниона, эти побочные продукты могут содержать либо все компоненты, либо только некоторые из них; те из них, которые обладают новыми составами и/или структурами и содержат селенистую кислоту, подробно обсуждаются в настоящей работе.

2.2.2. Монокристалльный рентгеноструктурный эксперимент

Монокристалльный рентгеноструктурный анализ производился на дифрактометре Rigaku XtaLAB Synergy-S (Токио, Япония), оснащенный детектором PhotonJet-S (Токио, Япония), работающем на MoK α -излучением при 50 кВ и 1 мА. Был выбран монокристалл и собрано более полусферы данных с шириной фрейма 0.5° по ω , на подсчет каждого фрейма уходило 5-15 секунд. Данные были проинтегрированы и скорректированы на поглощение с использованием модели multiscan в Оксфордской дифракционной программе Rigaku CrysAlis Pro (Rigaku OD, 2015) (Токио, Япония). Эксперименты проводились при температуре 150 К. Параметры элементарной ячейки были рассчитаны методом наименьших квадратов. Структуры были решены прямыми методами с использованием программного обеспечения WinGX версии 2020.1 (Глазго, Великобритания) (Farrugia *et al.*, 1999) и Olex2 версии 1.3.0 (Регенсбург, Германия) (Dolomanov *et al.*, 2009). Окончательные модели уточнения включают координаты и анизотропные тепловые параметры атомов за исключением атомов водорода. Атомы водорода были локализованы с использованием математического аппарата программы Olex2.

Экспериментальные данные для серии (enH₂)[M(HSeO₃)₂X₂] собраны в таблице 2.4 (за исключением M = Mg, где кристаллы были низкого качества). Все эти соединения являются

изоструктурными; некоторые тенденции обсуждаются ниже. Соответствующие данные по соединениям пиперазиния приведены в таблице 2.5. В отличие от семейства гидроселенит-галогенидов щелочных металлов, мы не наблюдали образования слоистых нитрат-гидроселенитов, содержащих органические катионы. С en и рip, были обнаружены новые соединения $(\text{BH}_2)(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{SeO}_3$.

Таблица 2.4. Кристаллографические параметры для соединений серии $(\text{enH}_2)[\text{M}(\text{HSeO}_3)_2\text{X}_2]$:

M-X	Cd-Cl	Co-Br	Co-Cl	Cu-Br	Cu-Cl
Пр. гр.	<i>P2₁/c</i>				
<i>a</i> (Å)	8.8222(4)	8.2957(5)	8.9395(6)	8.6750(4)	9.1833(4)
<i>b</i> (Å)	7.6140(3)	7.8094(3)	7.3147(4)	7.3277(3)	7.1548(3)
<i>c</i> (Å)	10.2481(5)	9.9433(5)	9.7558(8)	9.6812(4)	9.4845(5)
β (°)	114.196(6)	112.430(6)	111.904(9)	113.093(6)	110.608(5)
<i>V</i> (Å ³)	627.91(6)	595.44(6)	591.88(8)	566.10(4)	583.30(5)
диапазон	-12→12	-12→12	-15→15	-9→13	-13→12
h, k, l	-11→9	-8→12	-11→12	-10→10	-10→10
	-15→14	-14→13	-15→16	-12→12	-12→12
общее	2119	2019	4713	2319	1992
количество					
рефлексов					
количество	1885	1702	3061	2009	1710
наблюдаемых					
рефлексов					
<i>R</i> ₁	0.023	0.025	0.047	0.029	0.035
wR	0.051	0.053	0.084	0.056	0.070
Gof	1.053	0.984	0.989	1.056	1.095
CCDC	2,271,293	2,271,295	2,271,296	2,271,297	2,271,298

Продолжение таблицы 2.4. Кристаллографические параметры для соединений серии $(enH_2)[M(HSeO_3)_2X_2]$:

<i>M-X</i>	Cu-Cl	Mn-Br	Mn-Cl	Zn-Br	Zn-Cl	Ni-Cl
Пр. гр.	<i>P2₁/c</i>					
<i>a</i> (Å)	8.9953(3)	8.9465(4)	8.2958(3)	9.1862(4)	8.6699(4)	8.6420(8)
<i>b</i> (Å)	7.1677(2)	7.4460(3)	7.6712(2)	7.1516(2)	7.3448(2)	7.3081(4)
<i>c</i> (Å)	9.3819(4)	10.0240(5)	9.5977(4)	9.4849(4)	9.6996(4)	9.6000(9)
β (°)	111.215(4)	112.720(6)	111.293(4)	110.624(4)	113.228(5)	112.999(11)
<i>V</i> (Å ³)	563.91(3)	615.94(5)	569.09(3)	583.19(4)	567.59(4)	558.11(8)
диапазон	-12→12	-12→12	-15→15	-9→13	-13→12	-11→11
<i>h, k, l</i>	-11→9	-8→12	-11→12	-10→10	-10→10	-9→9
	-15→14	-14→13	-15→16	-12→12	-12→12	-12→12
общее количество рефлексов	2395	2091	2362	2414	2339	1349
количество наблюдаемых рефлексов	2101	1791	2109	2128	2089	1048
<i>R</i> ₁	0.024	0.030	0.022	0.028	0.028	0.039
w <i>R</i>	0.057	0.073	0.049	0.062	0.058	0.076
Gof	1.026	1.107	0.981	1.125	1.047	1.058
CCDC	2,271,307	2,271,300	2,271,301	2,271,306	2,271,305	2,271,304

Таблица 2.5. Геометрические параметры полиэдров MO_4X_2 в соединениях семейства $(enH_2)[M^{II}(HSeO_3)_2X_2]$.

Полиэдр	CdO ₄ Br ₂	CdO ₄ Cl ₂	CoO ₄ Cl ₂	CuO ₄ Br ₂	CuO ₄ Cl ₂
сумма валентных усилий для M^{2+}	2.04	2.08	2.00	1.89	2.09
Средняя длина связи (Å)	2.4387	2.3950	2.2243	2.2807	2.2329
Объем полиэдра (Å ³)	19.063	18.177	14.453	15.083	14.271
индекс искажения	0.0768	0.0546	0.0884	0.1686	0.1532

Продолжение таблицы 2.5. Геометрические параметры полиэдров MO_4X_2 в соединениях семейства $(enH_2)[M^{II}(HSeO_3)_2X_2]$:

Полиэдр	MnO ₄ Br ₂	MnO ₄ Cl ₂	ZnO ₄ Br ₂	ZnO ₄ Cl ₂	NiO ₄ Cl ₂
сумма валентных усилий для M^{2+}	2.11	2.04	2.09	1.90	2.01
Средняя длина связи (Å)	2.3587	2.3032	2.2806	2.2318	2.1973
Объем полиэдра (Å ³)	17.124	16.131	15.081	14.611	13.9603
индекс искажения	0.1086	0.0735	0.1689	0.0866	0.0830

Таблица 2.6. Кристаллографические параметры для соединений серии $(pipH_2)[Cd(HSeO_3)_2X_2]$ ($X = Cl, Br$) и $(pipH_2)[M(HSeO_3)_2(Se_2O_5)]_2$ ($M = Mn, Co$).

<i>M-X</i>	Cd-Cl	Cd-Br	Co-Se ₂ O ₅	Mn-Se ₂ O ₅
Пр. гр.	<i>P-1</i>			
<i>a</i> (Å)/ <i>α</i> (°)	7.6207(3)/ 77.077(4)	7.7373(2)/ 76.646(3)	7.4411(3)/ 114.766(4)	7.5632(3)/ 115.300(4)
<i>b</i> (Å)/ <i>β</i> (°)	9.4337(4)/ 88.138(4)	9.4999(3)/ 88.778(2)	8.5623(4)/ 93.329(3)	8.7844(3)/ 92.985(3)
<i>c</i> (Å)/ <i>γ</i> (°)	10.0207(4)/ 68.552(4)	10.1340(3)/ 68.472(3)	9.2460(4)/ 114.568(4)	9.4451(3)/ 114.829(4)
<i>V</i> (Å ³)	652.57(5)	672.53(4)	466.85(4)	493.96(4)
диапазон <i>h, k, l</i>		-10→10 -12→12 -13→13	-10→11 -13→12 -13→13	-11→10 -13→13 -13→14
общее количество рефлексов		3084	3120	3331
количество наблюдаемых рефлексов		2748	2624	2724
<i>R</i> ₁		0.035	0.025	0.038
w <i>R</i>		0.085	0.045	0.087
Gof		1.024	1.030	1.150
CCDC		2,275,377	2,275,344	2,275,377

Таблица 2.7. Кристаллографические параметры для соединений серии $(\text{BH}_2)(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{SeO}_3$ ($\text{B} = \text{en}, \text{pip}$), $(\text{enH}_2)(\text{H}_2\text{SeO}_3)\text{Br}_2$ и $(\text{pipH}_2)[\text{Cd}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}_2](\text{H}_2\text{O})_2$.

М-Х	en-NO ₃	pip-NO ₃	en-Br	pip-Cd-Cl-H ₂ O
Пр. гр.	$P2_1/c$	$P2_1/n$	$P2_1/c$	$P-1$
a (Å)/ α (°)	5.9386(3)	5.61000(10)	8.0012(5)	7.14040(10)/ 107.419(2)
b (Å)/ β (°)	5.2221(3)/ 90.669(4)	6.8184(2)/ 98.024(2)	11.1514(7)/ 90.012(5)	7.5642(2)/ 95.832(2)
c (Å)/ γ (°)	21.0732(11)	18.7159(5)	6.8168(4)	9.0469(2)/ 106.206(2)
V (Å ³)	653.48(6)	708.90(3)	608.23(6)	438.464(18)
диапазон h, k, l	-8→7	-8→9	-10→12	-12→12
	-7→7	-10→11	-17→15	-12→12
	-32→27	-27→31	-10→6	-14→15
общее количество рефлексов	2234	3622	2335	4484
количество наблюдаемых рефлексов	1827	3046	1887	3997
R_1	0.053	0.028	0.033	0.025
wR	0.14	0.62	0.076	0.56
Gof	1.081	1.029	1.004	1.026
CCDC	2,275,256	2,275,366	2,275,047	2,275,336

2.2.3. Кристаллические структуры новых соединений серии $(\text{AH}_2)[\text{M}^{\text{II}}(\text{HSeO}_3)_2\text{X}_2]$,

($A = \text{en}, \text{pip}$, $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}$, $X = \text{Cl}, \text{Br}$)

Представители этого структурного типа были обнаружены среди соединений $\text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}$ и Cd , то есть для всех катионов M^{2+} , для которых сообщалось об образовании слоев $[\text{M}(\text{HSeO}_3)_2]$ (см. выше); новыми членами этого ряда являются Mn^{2+} , Ni^{2+} (таблица 2.4). Аналогично $(\text{AX})[\text{M}(\text{HSeO}_3)_2]$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Zn}$) где, в отличие от $[\text{M}'(\text{H}_2\text{O})_4][\text{M}(\text{HSeO}_3)_2]$, было обнаружено существование как хлоридов, так и бромидов.

В структурах $(\text{enH}_2)[\text{M}(\text{HSeO}_3)_2\text{X}_2]$ ($\text{M} = \text{Cd}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Mn}, \text{Zn}$; $X = \text{Cl}, \text{Br}$) катионы металлов располагаются в центре слегка искаженных MO_4X_2 октаэдров (Рисунок 2.8). Суммы валентных усилий на элементах M^{2+} хорошо согласуются со степенью окисления, равной 2. Индексы

искажений для октаэдров (таблица 2.5) были рассчитаны с использованием программы Vesta (Momma *et al.*, 2011).

Наибольшая анизотропия длин связей наблюдается у соединений Cu и Zn. Разница между апикальной и экваториальной связями в $[\text{CuO}_4\text{Br}_2]$ составляет 0.871 \AA (индекс искажения = 0.168). В наиболее симметричном октаэдре $[\text{CdO}_4\text{Cl}_2]$ эта разница уменьшается до 0.293 \AA (индекс искажения = 0.055). Сильное искажение многогранника Cu и Zn может быть объяснено низкими значениями энергии стабилизации кристаллического поля и коэффициента Яна–Теллеровского эффект (первый порядок для первого и второй порядок для второго). Другая причина искажения октаэдров MO_4X_2 является внешней и вызвана водородными связями, как с кислородными, так и с галогенными вершинами. Объемы октаэдров MO_4X_2 варьируются от 14.27 \AA^3 (CuO_4Cl_2) до 19.06 \AA^3 (CdO_4Br_2). Расстояния Cd-Br, равные $2.7198(3) \text{ \AA}$, лишь немного короче, чем у октаэдров CdBr_6 в CdBr_2 ($2.785(4) \text{ \AA}$); то же самое относится к расстояниям связи Cd – Cl в $(\text{enH}_2)[\text{Cd}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}_2]$ ($2.5910(7) \text{ \AA}$) и CdCl_2 ($2.637(4) \text{ \AA}$). Селен образует ψ -тетраэдр с двумя

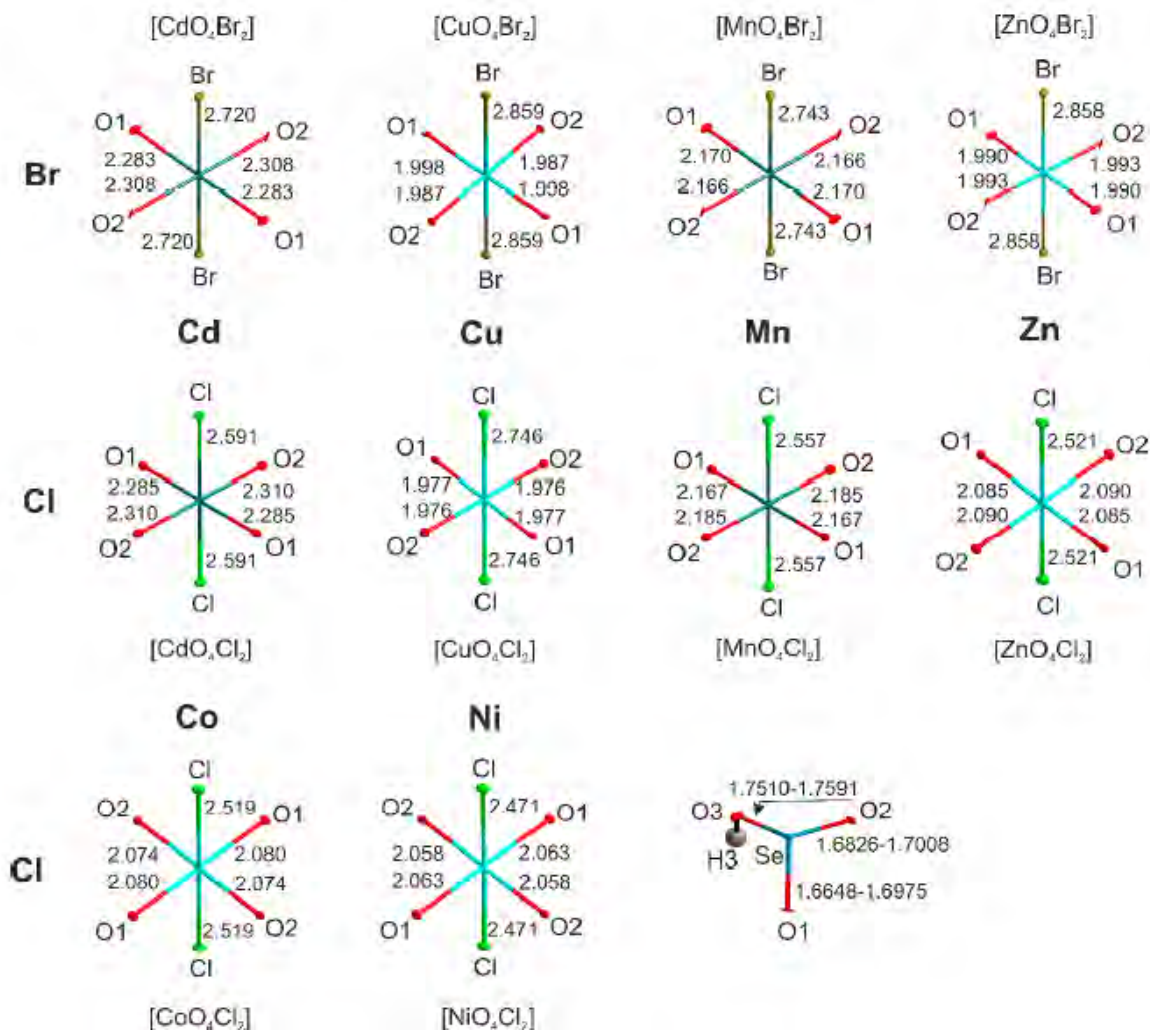


Рис. 2.8. Координационное окружение катионов в структуре $(\text{enH}_2)[\text{M}^{\text{II}}(\text{HSeO}_3)_2\text{X}_2]$, ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$).

более короткими (1.67-1.69 Å) и одной более длинной (1.75–1.77 Å) связями с OH–группой (Рисунок 2.8).

Кристаллическая структура, характерная для соединений семейства $(enH_2)[M(HSeO_3)_2X_2]$ ($M = Cd, Co, Cu, Mn, Zn, Ni$; $X = Cl, Br$) показана на рисунке 2.9. Катионы M^{2+} находятся в центрах октаэдров MO_4X_2 , образованных непротонированными атомами кислорода четырех анионов $HSeO_3^-$. Расстояния металл-кислород очень близки к аналогичным в соответствующем хлоридном соединении (2.2881(17) и 2.3082(18))Å, соответственно (Pasha *et al.*, 2003). Каждый из протонированных атомов азота катиона enH_2^{2+} образует водородные связи: две с анионом брома и одну с атомами кислорода из двух симметрично независимых групп $HSeO_3^-$ (рисунок 2.9). Водородные связи галогенид-анионов являются самыми слабыми (3.196(5)-3.435(3)Å). Следовательно, катион enH_2^{2+} образует максимальное число (6) возможных водородных связей. Очень похожие условия наблюдаются также в соединениях марганца, кобальта, никеля, меди и цинка.

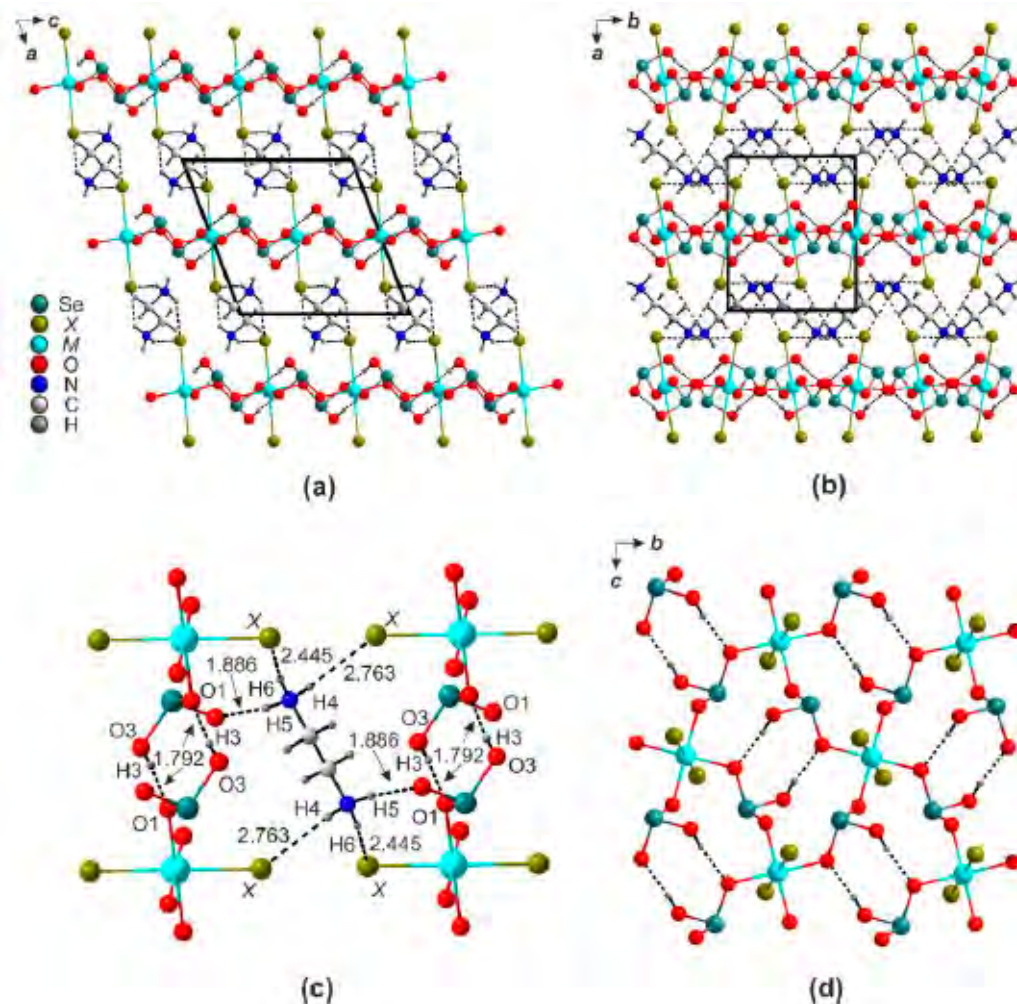


Рис. 2.9. Общая проекция структуры $(enH_2)[M(HSeO_3)_2X_2]$ ($M = Cd, Co, Cu, Mn, Zn, Ni$; $X = Cl, Br$) (a, b). Система водородных связей между катионом этилендиамина и неорганического слоя (c) и между анионами гидроселенита внутри слоя (d).

Октаэдры $[MO_4X_2]$ соединены парами водородных связей $(HSeO_3^-)_2$ в слое $[M(HSeO_3)_2X_2]^{2-}$ (рисунок 2.9). В структурах $(enH_2)[M(HSeO_3)_2X_2]$ длины связей $O_3-H1\cdots O1$ изменяются в пределах 2.616(2)-2.653(4) Å, в то время как углы варьируются в пределах 158.11–175.90°. Водородные связи $enH_2^{2+} - HSeO_3^-$ слабо чувствительны к изменению катионов M^{2+} (2.798(2)-2.971(1)Å).

2.2.4. Кристаллические структуры новых соединений серии $(pipH_2)[Cd(HSeO_3)_2X_2]$ ($X = Cl, Br$)

В структурах $(pipH_2)[Cd(HSeO_3)_2X_2]$ атомы Cd центрируют октаэдры $[CdO_4X_2]$ (Рисунок 2.10). Средние значения длин связей Cd-O в $[CdO_4Br_2]$ (2.335(3) Å) и $[CdO_4Cl_2]$ (2.293(4) Å) в $(enH_2)[M(HSeO_3)_2X_2]$ и $(pipH_2)[Cd(HSeO_3)_2X_2]$ довольно близки. Аналогично и в случае Cd-X ($\langle Cd-Br \rangle = 2.653$ Å, $\langle Cd-Cl \rangle = 2.587$ Å).

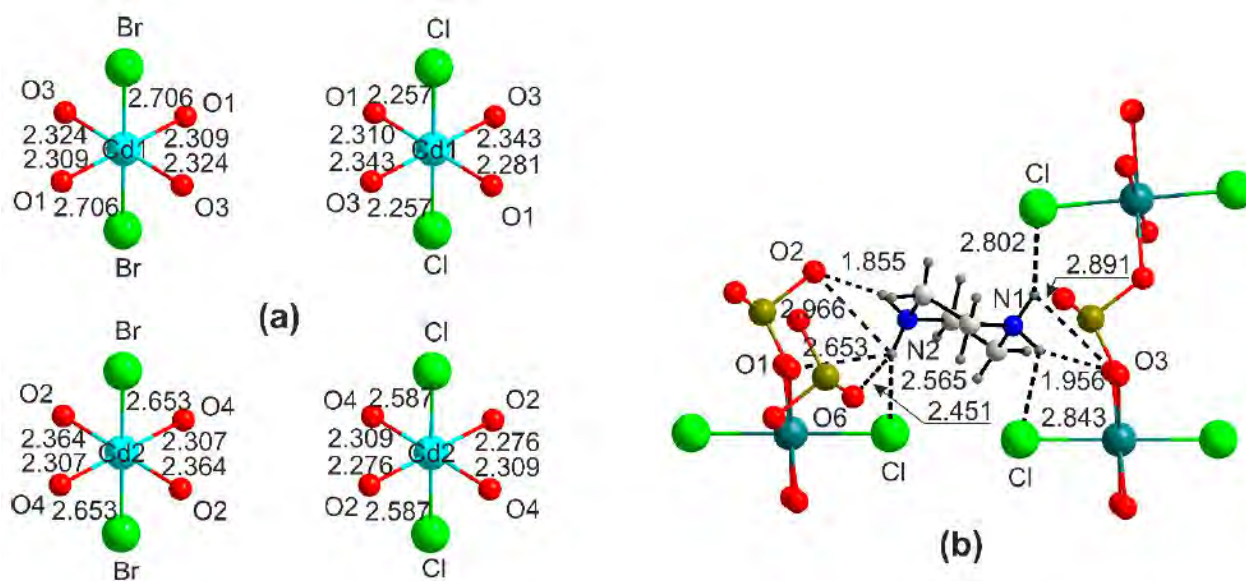


Рис. 2.10. Координационное окружение катионов кадмия в структуре $(pipH_2)[Cd(HSeO_3)_2X_2]$ ($X = Cl, Br$) (a). Система водородных связей между катионом пиперазиния и неорганическим каркасом (b)

Различия в связях в октаэдрах CdO_4X_2 (0,318 и 0,577 Å для $[CdO_4Br_2]$ и $[CdO_4Cl_2]$ соответственно) меньше в $(pipH_2)[Cd(HSeO_3)_2X_2]$ по сравнению с $(enH_2)[Cd(HSeO_3)_2X_2]$. Катионы пиперазиния образуют пять водородных связей различной прочности, за исключением атомов кислорода в $HSeO_3^-$ анионах (Рисунок 2.10), которые являются лучшими реципиентами, чем галогениды. Слои $[Cd(HSeO_3)_2X_2]^{2-}$ в структурах en и pip практически одинаковы (Рисунок 2.11).

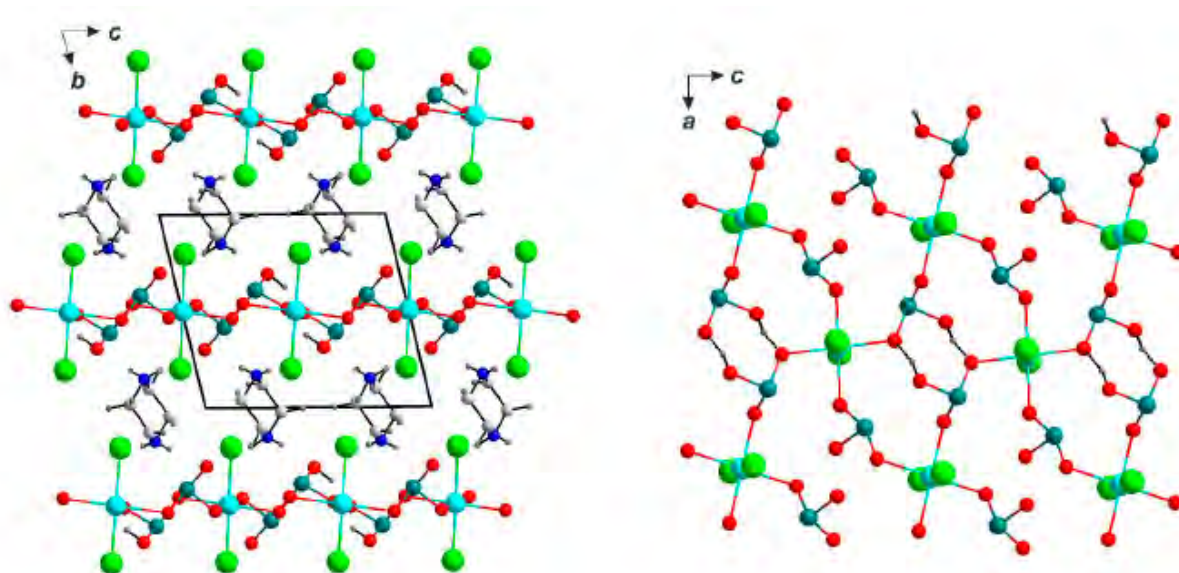


Рис. 2.11. Общая проекция кристаллической структуры $(\text{pipH}_2)[\text{Cd}(\text{HSeO}_3)_2\text{X}_2]$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) (а). Слой $[\text{Cd}(\text{HSeO}_3)_2\text{X}_2]^{2-}$ в структуре $(\text{pipH}_2)[\text{Cd}(\text{HSeO}_3)_2\text{X}_2]$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$).

Поскольку качество кристаллов $(\text{pipH}_2)[\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}_2]$ было относительно низким, было предпринято несколько попыток получить кристаллы более высокого качества.

В одном случае был выбран кристалл с совершенно иными показателями, который, как было установлено, принадлежит новому соединению $(\text{pipH}_2)[\text{Cd}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (таблица 2.6) со схожим составом, но совершенно иной структурой (Рисунок 2.12). В этом случае два катиона Cd^{2+} , не зависящих от симметрии, находятся в октаэдрах CdO_2Cl_4 , которые имеют общие ребра $\text{Cl} - \text{Cl}$, образуя цепочки. Анионы HSeO_3^- не образуют пар; они действуют как акцепторы

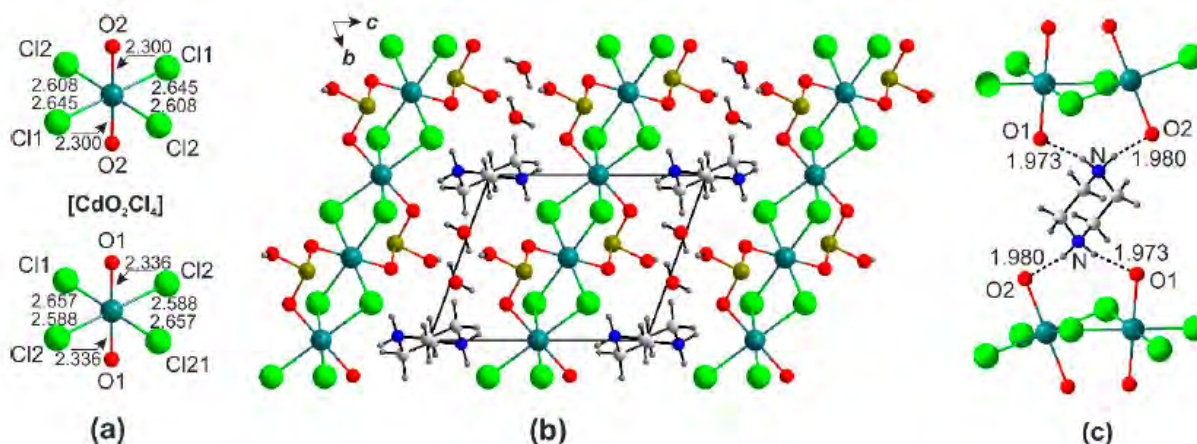


Рис. 2.12. Координационное окружение катиона Cd^{2+} в структуре $(\text{pipH}_2)[\text{Cd}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (а). Общая проекция кристаллической структуры $(\text{pipH}_2)[\text{Cd}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (б). Система водородных связей между катионом пиперазиния и неорганическим каркасом (с).

водородных связей между катионами pipH_2^{2+} . Цепи $[\text{CdCl}_2(\text{HSeO}_3)_2]^{2-}$ также участвуют в образовании водородных связей с молекулами воды.

2.2.5. Кристаллические структуры $(\text{BH}_2)[\text{M}(\text{HSeO}_3)(\text{Se}_2\text{O}_5)]_2$

$(\text{B} = \text{en}, \text{pip}, \text{M} = \text{Cd}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Zn})$.

Органические матрицы также способствуют образованию не содержащих галогенидов комплексных диселенитов семейства $(\text{enH}_2)[\text{M}(\text{HSeO}_3)(\text{Se}_2\text{O}_5)]_2$ ($\text{M} = \text{Cd}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Zn}$) (таблица 2.7). Эти данные были представлены ранее для $(\text{NH}_3(\text{CH}_2)_4\text{NH}_3)[\text{M}(\text{HSeO}_3)(\text{Se}_2\text{O}_5)]_2$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Co}$ или Ni), построенных по мотиву темплатов из катионов тетраметилендиаммония (Udayakumar *et al.*, 2003). Данные структуры также кажутся довольно гибкими и легко включают циклические катионы пиперазиния.

Новым соединением в данном семействе является Mn^{2+} . В целом, комбинации SeO_3^{2-} и $\text{Se}_2\text{O}_5^{2-}$, включая протонированные, довольно распространены в неорганических каркасах на основе различных *s*-, *d*- и *f*-металлов (Koskenlinna & Valkonen, 1977a,b, Rao *et al.*, 2006, Wickleder, 2006, Jiang & Mao, 2008, Jones *et al.*, 1981). Их объединение с различными органическими катионами, скорее всего, приведет к появлению множества сложных и необычных архитектур. Однако подобных соединений не наблюдались с разветвленным катионом mpipH_2^{2+} . Вероятнее всего причина аналогична предыдущему случаю, но также имеют большое влияние стерические факторы: разветвленная структура молекулы или форма органического фрагмента.

В $(\text{pipH}_2)[\text{M}(\text{HSeO}_3)(\text{Se}_2\text{O}_5)]_2$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}$) двухвалентные катионы располагаются в центре почти правильных октаэдров MO_6 (Рисунок 2.13) со средним расстоянием 2.1039(18) и 2.181(4) Å, соответственно. Три симметрично-независимых атома Se участвуют в образовании анионов $\text{Se}_1\text{Se}_2\text{O}_5^{2-}$ и HSe_3O_3^- . Последние образуют цепочки, расположенные вдоль одной линии. Полиэдры Se_1O_3 и Se_2O_3 имеют общие вершины с октаэдрами MO_6 , образуя параллельные слои. В целом данная структура представляет собой пористый каркас, полости которого заполнены катионами пиперазиния. Последние образуют систему водородных связей с атомами кислорода каркаса. Размер канала, рассчитанный как расстояние между противоположными атомами кислорода, составляет 4.13-5.8 Å.

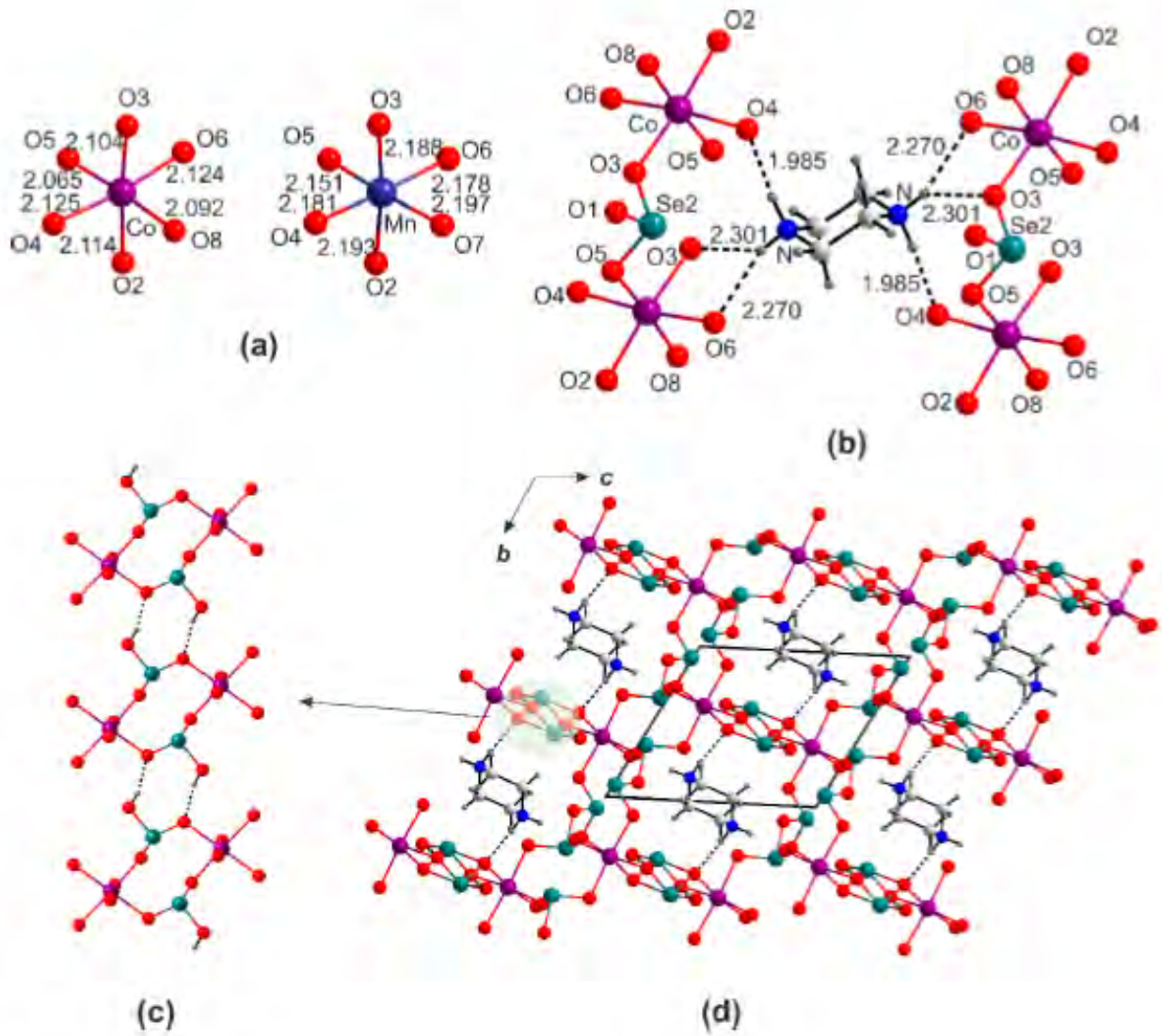


Рис. 2.13. Координация катионов Co^{2+} и Mn^{2+} в структурах $(\text{pipH}_2)[\text{M}(\text{HSeO}_3)(\text{Se}_2\text{O}_5)_2]$ ($M = \text{Co}, \text{Mn}$) (a). Система водородных связей между катионом пиперазиния и неорганическим каркасом (b). Слой $[\text{M}(\text{HSeO}_3)(\text{Se}_2\text{O}_5)]_2^{2-}$ ($M = \text{Co}, \text{Mn}$) (c). Общая проекция структуры $(\text{pipH}_2)[\text{Co}(\text{HSeO}_3)(\text{Se}_2\text{O}_5)_2]$ (d).

2.2.6. Кристаллические структуры $\text{enH}_2\text{X}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{SeO}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), $(\text{enH}_2)(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{SeO}_3$ и $(\text{pipH}_2)(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{SeO}_3$

Не содержащая катионов металлов структура $(\text{enH}_2)\text{X}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{SeO}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}$ и Br) (Рисунок 2.14) является первым “органическим аналогом” соединений $\text{AX} \cdot n\text{H}_2\text{SeO}_3$ ($\text{A} =$ щелочной катион) (Markovski *et al.*, 2020, Wang *et al.*, 2023), в котором атом Se также координирован тремя атомами кислорода, два из которых протонируются с образованием молекулы H_2SeO_3 . В структуре галогенидов молекулы кислоты и катионы enH_2^{2+} , а также анионы галогена соединяются посредством водородных связей, образуя каркас, в котором органические и неорганические компоненты образуют подслои, отдаленно напоминающие $\text{AX} \cdot n\text{H}_2\text{SeO}_3$ (Markovski *et al.*, 2020b, Wang *et al.*, 2023). Молекулы H_2SeO_3 также соединяются друг с другом посредством водородных связей.

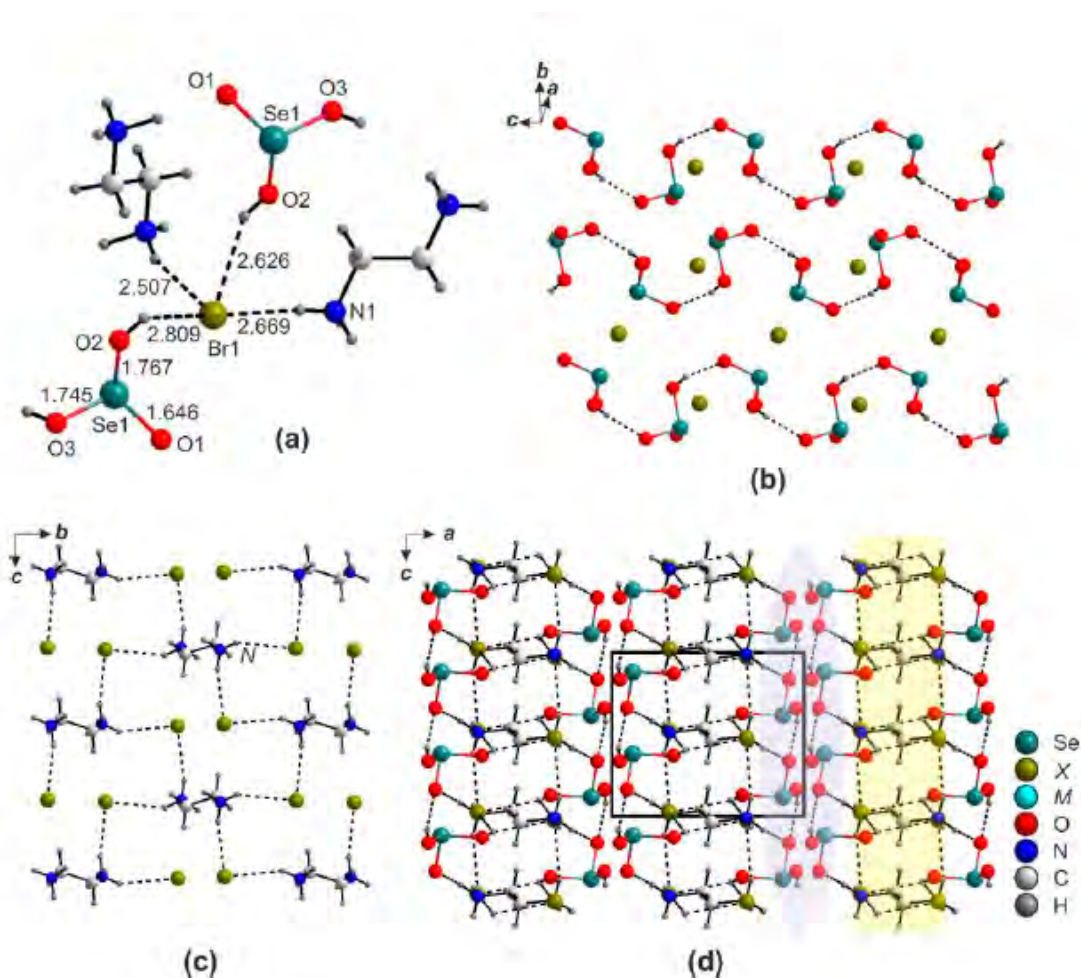


Рис. 2.14. Система водородных связей в структуре $\text{enH}_2\text{X}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{SeO}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) (a-c). Общая проекция кристаллической структуры $\text{enH}_2\text{X}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{SeO}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) (d).

Соединения данного семейства, содержащие нитратные группы, $(enH_2)(NO_3)_2 \cdot 2H_2SeO_3$ и $(pipH_2)(NO_3)_2 \cdot 2H_2SeO_3$, имеют близкий химический состав, но различную кристаллическую структуру (Рисунок 2.15). В первой структуре комплексы H_2SeO_3 образуют цепочки, расположенные вдоль оси b . Они окружены нитратными группами, соединенными водородными связями в виде лент. Катионы $enNH_3^{2+}$ располагаются между лент. Как и в предыдущем случае, обе архитектуры можно считать псевдослоями, но с разной топологией; слои образованы видоизмененными нейтральными элементами. Обе органических молекулы образуют водородные связи с кислородами как группы NO_3^- , так и молекулы H_2SeO_3 .

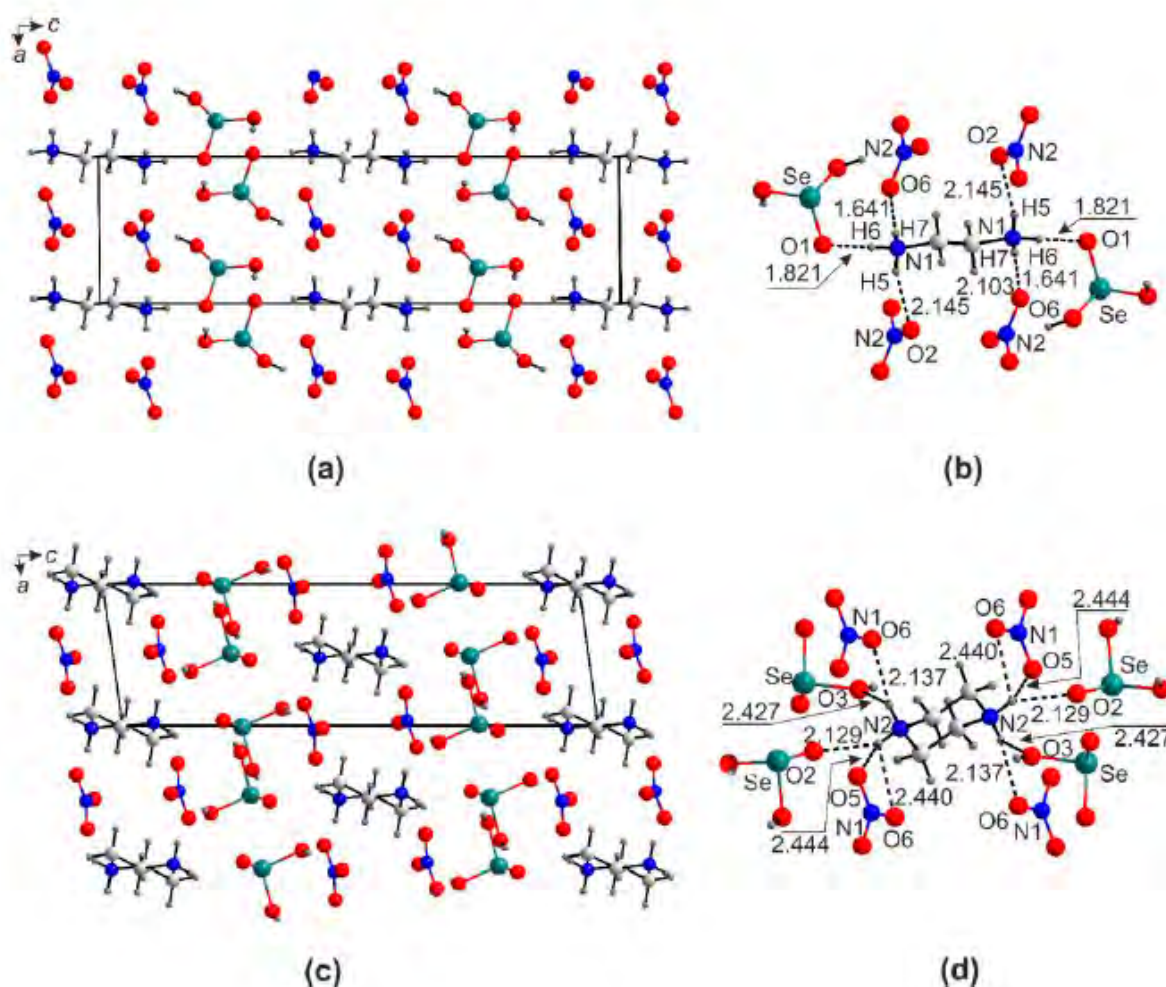


Рис. 2.15. Общая проекция структуры $(enH_2)(NO_3)_2 \cdot 2H_2SeO_3$ (а). Система водородных связей между катионом этилендиаммония и неорганическим каркасом в структуре $(enH_2)(NO_3)_2 \cdot 2H_2SeO_3$ (б). Общая проекция структуры $(pipH_2)(NO_3)_2 \cdot 2H_2SeO_3$ (с). Система водородных связей между катионом этилендиаммония и неорганическим каркасом в структуре $(pipH_2)(NO_3)_2 \cdot 2H_2SeO_3$ (д).

2.3. Кристаллохимические особенности новых нецентросимметричных соединений

$\text{KNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{SeO}_3$ и $\text{NaHSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{SeO}_3$

2.3.1. Синтез новых соединений

Водородные взаимодействия являются эффективным инструментом в построении органических и металлоорганических каркасов, демонстрируя широкую вариабельность составов, структур и свойств (Brammer, 2004 и библиография). Тогда как чисто неорганические структуры с водородными связями изучались достаточно широко, главным образом в области кислых солей ввиду таких свойств, как суперионная протонная проводимость (Colodero *et al* 2022, Chisholm & Haile, 1999) и нелинейно-оптическая активность (Nelmes, 1984), куда меньшее внимание уделялось структурам, содержащим нейтральные молекулы доноров водородной связи. Селенистая кислота является составляющей таких кислых солей, как $M^I\text{HSeO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{SeO}_3$ (M^I – щелочной металл, катион таллия или аммония, $n = 1-3$) (Soda & Chiba, 1969, Loub *et al.*, 1992, Chomniplan *et al.*, 1977, Lehmann & Larsen, 1971, Tellgren & Liminga, 1973, Hiltunen *et al.*, 1987, Vinogradova, 1981, Tellgren *et al* 1974, Shuvalov *et al* 1984), проявляющих сегнетоэлектрические свойства, а также более сложных соединений, например, $\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Baran *et al.*, 1991), которое обладает нецентросимметричной структурой. Среди химически родственных соединений, таких как гидроселениты меди, нитраты ведут себя как аналоги галогенид-анионов (Charkin *et al.*, 2019, Markovski *et al.*, 2019). Следовательно, в соединениях на основе нитрат-анионов и селенистой кислоты весьма вероятно образование водородно-связанных каркасов.

Синтез производился методом изотермического испарения водных растворов при комнатной температуре (Charkin *et al.*, 2023a). В качестве исходной шихты для получения $\text{KNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{SeO}_3$ использовались 1 ммоль KNO_3 и 3 ммоль H_2SeO_3 , которые растворялись в 9 мл дистиллированной воды и подкислялись 1 мл 1М HNO_3 для подавления диссоциации селенистой кислоты как существенно более сильной, чем селенистая и трифторуксусная (Levanov *et al.*, 2017, Wilcox & Prideaux., 1925), используемая для синтезов соединений данной серии, и сравнительно летучая (Wang *et al.*, 2023, Charkin *et al.*, 2019). В течение нескольких недель из образовавшейся матрицы с повышенной вязкостью выпадали кристаллы как целевых новых соединений, так и исходных реагентов. Кристаллы отбирались в несколько этапов с разных частей реакционного сосуда. Все они были бесцветными, легкорастворимыми в воде. Аналогичные опыты проводились с другими нитратами щелочных металлов, однако полученные кристаллы были недостаточного качества для проведения рентгеноструктурного анализа. Однако помимо

целевых соединений в качестве побочного продукта выпали кристаллы $\text{NaHSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{SeO}_3$ и были выявлены по параметрам, фигурирующим в базе данных ICSD, однако кристаллическая структура полученного нами соединения решена с лучшим значением фактора достоверности, чем описанное в литературе (Loub *et al.*, 1992).

2.3.2. Монокристалльный рентгеноструктурный эксперимент

Монокристаллы $\text{KNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{SeO}_3$ и $\text{NaHSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{SeO}_3$ сняты на монокристалльном рентгеновском дифрактометре Rigaku XtaLAB Synergy-S на излучении $\text{MoK}\alpha$ с параметрами трубки 50кВ и 1мА. Данные собирались в области, большей половины сферы с шириной фрейма 0.5° по ω и выдержкой 20 секунд на каждый фрейм при охлаждении до 120К. Структура решена прямыми методами. Позиции атомов водорода уточнены с помощью дифференциального Фурье анализа электронной плотности, расстояния О - Н скорректированы до $1.00 \pm 0.005 \text{ \AA}$. Параметры уточнения структур приведены в таблице 2.8, а длины связей – в таблице 2.9.

Таблица 2.8. Кристаллографические данные и параметры уточнения для структур $\text{KNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{SeO}_3$ и $\text{NaHSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{SeO}_3$

	$\text{KNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{SeO}_3$	$\text{NaHSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{SeO}_3$
Сингония	Моноклинная	Моноклинная
Пр.гр.	$P2_1$	Pc
a (Å)	10.2709(8)	5.7803 (3)
b (Å)	6.2840 (3)	4.9390 (2)
c (Å)	10.3886 (8)	21.2827 (11)
β (°)	118.825 (10)	111.836 (6)
V (Å ³)	587.43 (7)	564.00 (5)
Излучение (Å)	$\text{MoK}\alpha$, 0.71073	$\text{MoK}\alpha$, 0.71073
Общее число рефлексов	5147	5875
Число независимых рефлексов	2315	2684
$F > 4\sigma(F)$		
R_1	0.036	0.028
wR_1	0.092	0.058
Gof on F^2	1.093	1.024

Таблица 2.9. Таблица длин связей в структурах $\text{KNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{SeO}_3$ и $\text{NaHSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{SeO}_3$

$\text{KNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{SeO}_3$		$\text{NaHSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{SeO}_3$	
Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$
K1-O1	2.718(5)	Na1-O2	2.377(4)
K1-O8	2.739(6)	Na1-O7	2.398(4)
K1-O4	2.756(5)	Na1-O11	2.403(4)
K1-O2	2.794(5)	Na1-O5	2.435(5)
K1-O5	2.800(5)	Na1-O3	2.467(4)
K1-O7	2.835(5)	Na1-O4	2.498(5)
K1-O9	3.034(4)		
K1-O3	3.131(5)	Se1-O2	1.674(4)
K1-O6	3.278(5)	Se1-O1	1.677(4)
Se1-O4	1.780(4)	Se2-O10	1.643(4)
Se1-O1	1.620(5)	Se2-O3	1.741(4)
Se1-O2	1.711(5)		
Se1-O3	1.744(4)	Se3-O7	1.643(4)
Se2-O6	1.757(4)	Se3-O12	1.732(4)
Se2-O4	1.640(5)		
Se2-O5	1.727(5)	Se4-O5	1.636(4)
Se2-O6	1.748(4)	Se4-O9	1.737(4)
Se3-O8	1.756(4)		
Se3-O7	1.625(5)		
Se3-O8	1.739(5)		
Se3-O9	1.754(4)		
Se4-O11	1.755(4)		
N1-O10	1.244(7)		
N1-O11	1.247(8)		
N1-O12	1.245(7)		

2.3.3. Кристаллические структуры нецентросимметричных соединений $\text{KNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{SeO}_3$ и $\text{NaHSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{SeO}_3$.

В структуре $\text{KNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{SeO}_3$ содержится 1 симметрично-независимая позиция K, 1 позиция N и 3 позиции Se. Атом калия окружен 6 атомами кислорода на расстоянии 2.718(5) – 2.835(5) Å и 3 атомами кислорода на расстоянии 3.034(4) – 3.278(5) Å, формируя сильно искаженную трехшапочную тригональную призму. Все 3 симметрично-независимые молекулы H_2SeO_3 содержат одну короткую связь Se–O, длина которой составляет 1.620(5) – 1.640(5) Å и две длинных Se – OH, соединяющих атом селена с гидратированным атомом кислорода с длиной 1.711(5) – 1.754(4) Å (Рисунок 2.16). Катион калия координируется атомами кислорода, принадлежащих 9 молекулам селенистой кислоты. Все 3 атома кислорода, принадлежащие H_2SeO_3 , участвуют в образовании координационного окружения, соединяя тригональные призмы KO_9 и формируя псевдо-гексагональную решетку с каналами вдоль направления (001). В каналах расположены нитратные группы NO_3^- с длиной связи N–O, равной 1.244(7) - 1.245(7) Å, расположенные на оси 2₁. Устойчивость структуры обеспечивается за счет образования водородных связей между нитрат-анионами и атомами водорода гидроксогрупп селенистой кислоты, расположенными по «стенкам» канала.

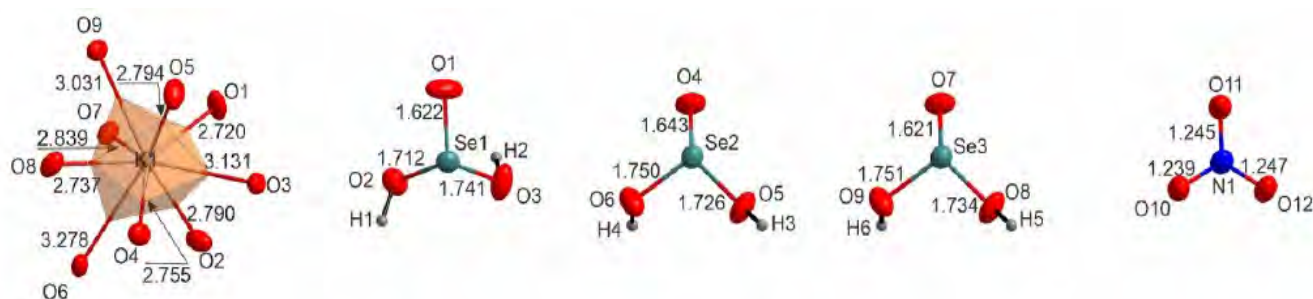


Рис. 2.16. Координационное окружение атомов K (a), Se (b) и N (c) в структуре $\text{KNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{SeO}_3$

Известно, что селенистая кислота является относительно сильным донором водородной связи (Soda & Chiba, 1969, Loub *et al.*, 1992, Chomniplan *et al.*, 1977, Lehmann & Larsen, 1971, Tellgren *et al.*, 1973, Hiltunen *et al.*, 1987, Vinogradova *et al.*, 1981, Tellgren & Liminga, 1974, Shuvalov *et al.*, 1984, Baran *et al.*, 1991, Markovski *et al.*, 2020, Wang *et al.*, 2023, Charkin *et al.*, 2019, Markovski *et al.*, 2019). В структуре $\text{KNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{SeO}_3$ все молекулы принимают активное участие в образовании водородных связей. Одна гидроксильная группа одной молекулы H_2SeO_3 и один концевой атом кислорода другой образуют шестичленные циклы, напоминающие таковые в структурах слоистых гидроселенитов меди (Charkin *et al.*, 2019, Markovski *et al.*, 2019). Атом водорода второй гидроксильной группы образует относительно прочную связь с нитрат-анионом. Следовательно, водородная связь задействована как в конструкция каркаса, так и

фиксации нитрат-анионов во внутренней части канала. В целом, кристаллическая структура $\text{KNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{SeO}_3$ представляет собой моноклинно искаженную версию гипотетической архетипной centrosymmetric гексагональной структуры. (Рисунки 2.17 и 2.18).

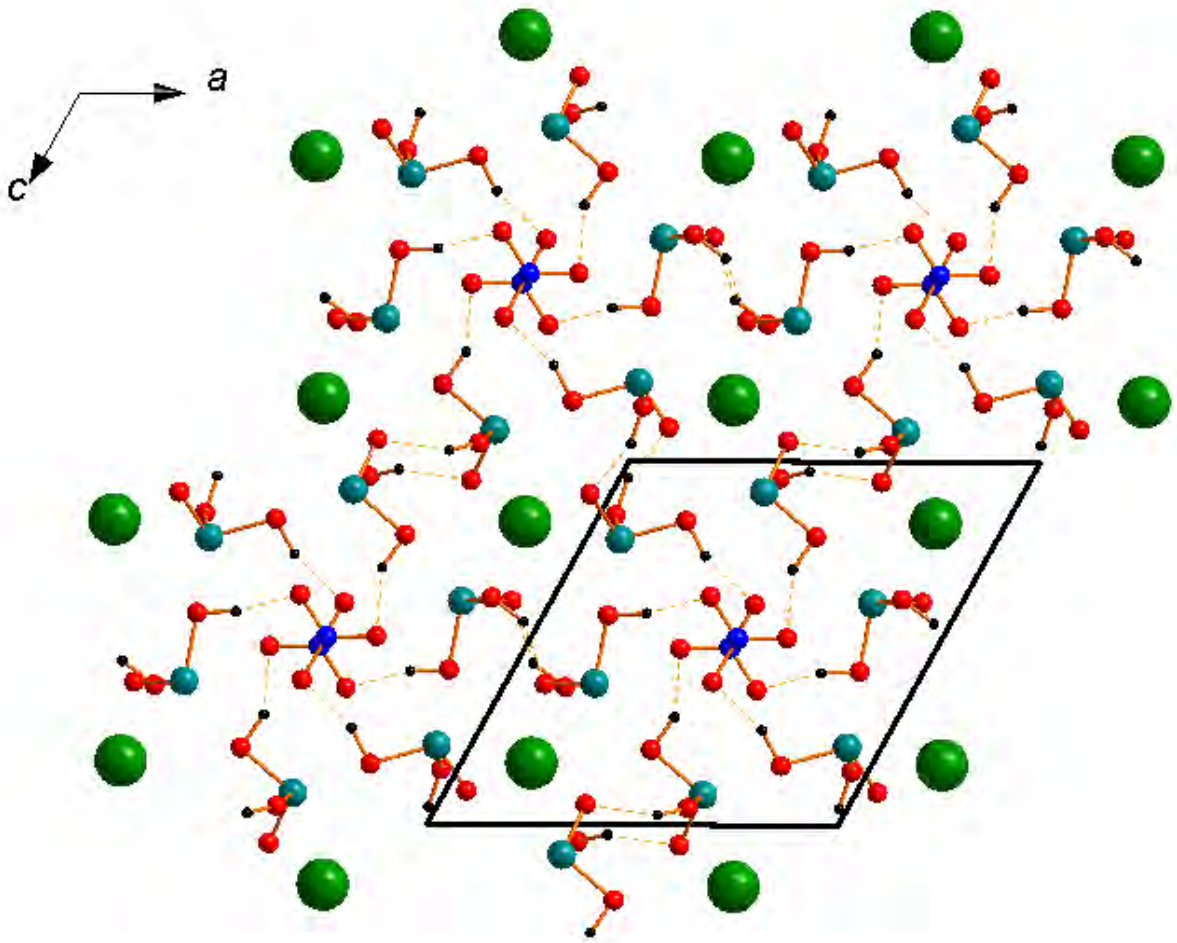


Рис. 2.17. Общая проекция структуры $\text{KNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{SeO}_3$

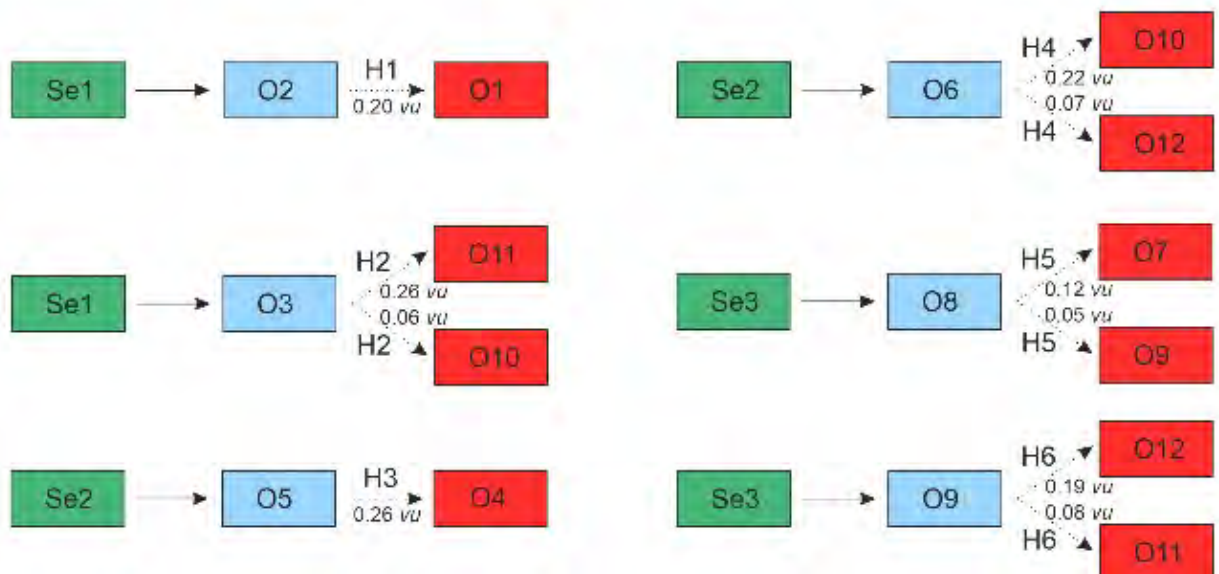


Рис. 2.18. Система водородных связей в структуре $\text{KNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{SeO}_3$

В структуре $\text{NaHSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{SeO}_3$ присутствует 1 позиция катиона Na^+ и 3 позиции Se^{4+} , среди которых Se1 относится к гидратированному аниону HSeO_3^- . Анионы HSeO_3^- и молекулы H_2SeO_3 легко различимы путем анализа длин связей и водородных взаимодействий, так как связь селена с гидратированным атомом кислорода длиннее, чем с негидратированным. Катион Na^+ обладает октаэдрическим окружением, который образуется за счет двух атомов кислорода, принадлежащих группе HSeO_3^- , а также четырех атомов кислорода, относящихся к H_2SeO_3 . Окружение натрия напоминает окружение калия в структуре $\text{KNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{SeO}_3$ за тем лишь исключением, что радиус Na^+ меньше K^+ (0.189 против 0.236 Å), что задействует лишь 2 из 3 кислородов селенистой кислоты (Рисунок 2.19).

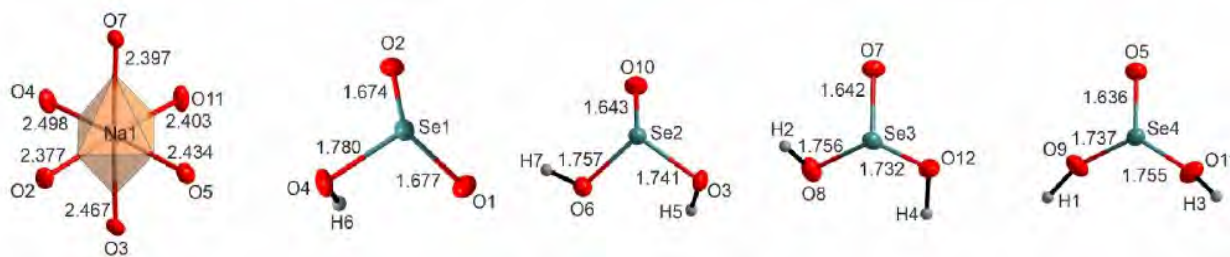


Рис. 2.19. Координационное окружение атомов Na и Se в структуре $\text{NaHSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{SeO}_3$

Таким образом, октаэдры натрия с группами H_nSeO_3 ($n = 1, 2$) объединяются за счет водородных связей в цепочечную структуру, которая за счет концевых атомов кислорода объединяется в слой, и структура $\text{NaHSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{SeO}_3$ представляет собой псевдо-двумерный каркас (Рисунок 2.20).

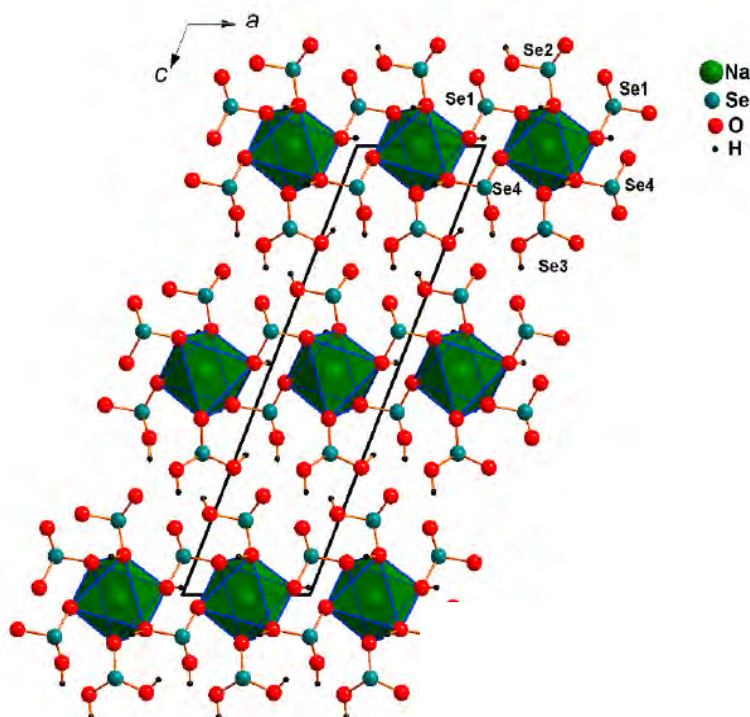


Рис. 2.20. Общая проекция структуры $\text{NaHSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{SeO}_3$

Анионы HSeO_3^- не участвуют в образовании водородных связей подобно тому, как происходит в структуре $\text{Ca}(\text{HSeO}_3)\text{Cl}$, медным гидроселенитах и родственными им составам (Markovski *et al.*, 2020, Wang *et al.*, 2023, Kurtz & Perry, 1968). Очевидно, молекула H_2SeO_3 с большей поляризацией связи O–H является лучшим донором водородных связей по сравнению с HSeO_3^- в случае координации со слабыми кислотами Льюиса, такими как Na^+ или Ca^{2+} . Возможно, что координация с более сильными кислотами Льюиса, такими как Zn^{2+} , Co^{2+} или Cu^{2+} , влияет на связи O – H, так что они становятся более полярными. (Рисунок 2.21).

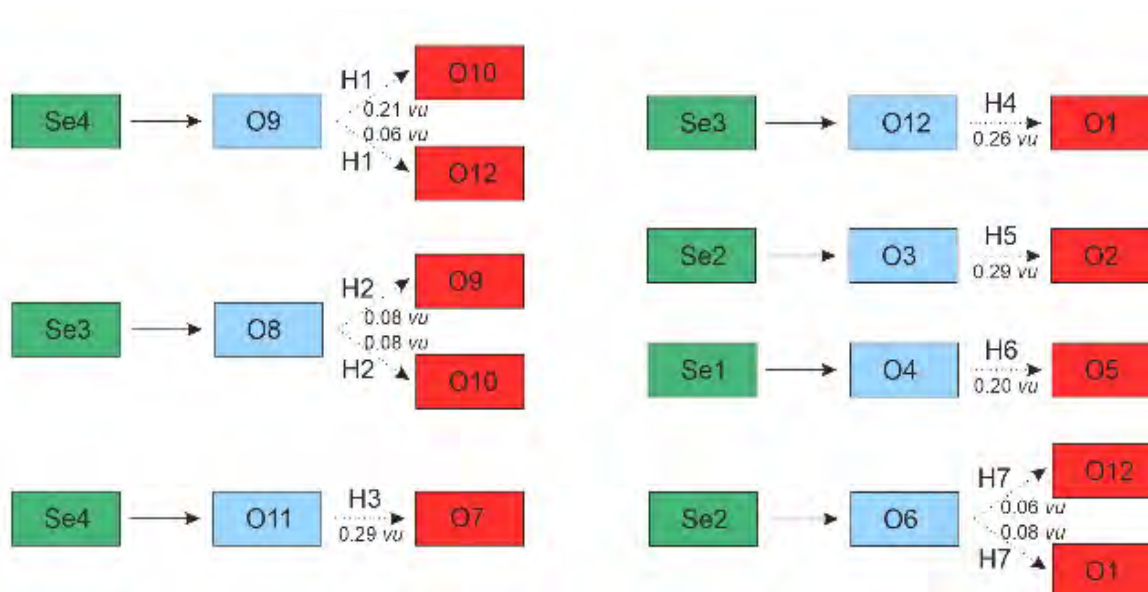


Рис. 2.21. Система водородных связей в структуре $\text{NaHSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{SeO}_3$

2.3.4. Генерация второй гармоники

Сигнал генерации второй гармоники от $\text{KNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{SeO}_3$ был зарегистрирован с использованием метода Куртца – Перри (Kurtz & Perry, 1968). Исследования проводились с порошковой пробы. Nd:YAG-лазер Minilite-I, работающий в режиме модуляции добротности с частотой импульсов 10 Гц, генерировал излучение с длиной волны $\lambda\omega = 1064$ нм. Излучение второй гармоники со спектром зеленого цвета, $\lambda 2\omega = 532$ нм, был собран в режиме отражения и детектирован фотоэлектронным умножителем, оснащенный узкой полосой пропускания. Наблюдался умеренный сигнал SHG, составляющий 5-6 единиц SiO_2 , что подтверждает нецентросимметричный характер кристаллической структуры.

Глава 3. Новые гидратированные селениты свинца

3.1. Кристаллохимические особенности перренат-селенита и перренат-фосфита свинца

3.1.1. Синтез новых соединений

Включение катионов со стереохимически-активной неподеленной парой электронов в неорганические каркасы давно считается успешным инструментом для придания низкоразмерности, пористости и нецентросимметричности кристаллическим структурам (Walsh *et al.*, 2011; Xiao *et al.*, 2006; He *et al.*, 2018; Dai *et al.*, 2021). Более крупные неполновалентные катионы, такие как Tl^I , Pb^{II} , Bi^{III} и Sn^{II} , с гибкими координационными окружениями демонстрируют относительно высокие координационные числа и образуют асимметричные многогранники, в то время как меньшие катионы с жесткими окружениями, такие как As^{III} , S^{IV} , Se^{IV} , Te^{IV} , Br^V и I^V , образуют стабильные молекулярные анионы, используемые в качестве структурных единиц. Химическая связь вблизи неподеленных пар невозможна, а электростатические взаимодействия с соседними анионами, особенно с галогенидами, ослаблены, но все еще активны (так называемое явление галофильности электронной пары (Mayerová *et al.*, 2006; Siidra *et al.*, 2013) Данные сочетания широко использовались в качестве инструмента "химических ножниц" (Jo *et al.*, 2010), главным образом при построении низкоразмерных комплексов (например, цепочек и слоев), часто с целью получения низкоразмерных магнитных подрешеток (Chakraborty *et al.*, 2013). На сегодняшний день наиболее часто используемыми анионами с неподеленной парой являются относительно термически и с точки зрения окислительно-восстановительных потенциалов стабильные комплексы, такие как AsO_3^{3-} , SeO_3^{2-} и TeO_3^{2-} (или TeO_4^{4-}), которые могут использоваться как в растворных (гидротермальных), так и твердофазных (включая в данную группу метод химического газового транспорта) синтетических подходах (Shen *et al.*, 2005, Lin *et al.*, 2013, Siidra *et al.*, 2018, Goerigk *et al.*, 2019, Markovski *et al.*, 2020, Charkin *et al.*, 2022). Для менее стабильных комплексов, таких как BrO_3^- , IO_3^- (IO_4^{3-}) или SO_3^{2-} в основном использовался синтез из водных растворов (Liu *et al.*, 2008, Chilas *et al.*, 2010, Zhao *et al.*, 2013). Существует, по меньшей мере, один неофициальный аналог этих соединений, гидрофосфонат, или фосфит, анион HPO_3^{2-} , в котором слабополярная связь P – H иногда ведет себя аналогично неподеленной паре электронов, предотвращая любые взаимодействия с соседними соединениями на своей стороне

комплекса. Сообщалось о структурных аналогиях фосфитов в основном с селенитами (Handlovic, 1969, Robinson *et al.*, 1992, Boldt *et al.*, 2000; Kovrugin *et al.*, 2016b), несмотря на значительную разницу в размерах длин связей Se – O и P – O.

Монокристаллы $\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2(\text{SeO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ впервые были получены, когда насыщенный раствор перрената свинца был случайно налит в колбу, содержащую некоторое количество селенистой кислоты (Charkin *et al.*, 2023c). Наблюдалось образование мелких кристаллов в виде прозрачных иголок, оказавшихся кристаллами нового соединения. Направленный синтез проводился по аналогичной схеме. 2 ммоль перрената свинца (полученного отжигом смеси PbO и NH_4ReO_4 в соотношении 1:2 при 350°C и, после измельчения, при 450°C) растворяли в 10 мл дистиллированной воды и нагревали до кипения, после чего добавляли 1 ммоль твердой селенистой кислоты. Немедленно образовывался густой белый осадок. После нескольких минут кипячения раствор сливали и давали ему остыть. После примерно часового периода инкубации в течение нескольких минут образовывалась масса бесцветных игольчатых кристаллов. Кристаллы оказались стабильны в маточном растворе не менее одного года. Последующие монокристалльные и порошковые рентгеновские исследования показали, что фаза $\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2(\text{SeO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ образовывалась как в исходном микрокристаллическом осадке, так и при последующем осаждении в больших количествах.

Попытки получить аналог фосфита $\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2(\text{SeO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ проводились по тому же протоколу с использованием H_3PO_3 вместо H_2SeO_3 . Такая же последовательность наблюдалась и при синтезе $\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2(\text{HPO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Однако, при добавлении $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ к горячему (около 80°C) раствору $\text{Pb}(\text{ReO}_4)_2$, немедленно наблюдалось выделение диоксида серы с образованием белого осадка; сцеженный раствор не давал сульфитного аналога $\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2(\text{SeO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2(\text{HPO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ даже после выдерживания в течение нескольких недель. При взаимодействии $\text{Pb}(\text{ReO}_4)_2$ и HIO_3 образуется только $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$.

Качественный электронный микронзондовый анализ (Hitachi TM3000) не выявил никаких других элементов, кроме Pb, Re и Se в 1 и Pb, Re и P во 2 с атомным номером больше 11 (Na).

3.1.2. Монокристалльный рентгеноструктурный эксперимент

Рентгеновские исследования монокристаллов $\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2(\text{SeO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2(\text{HPO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ были выполнены с помощью монокристаллического дифрактометра Synergy S, оснащенного детектором Nuxi, с использованием монохроматического излучения $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$) при температуре 120 К. Более половины дифракционной сферы было собрано с шагом сканирования 1° и временем экспозиции 10 сек. для каждого кристалла. Данные

были интегрированы и скорректированы с помощью программного пакета CrysAlis (Rigaku Corporation, Токио, Япония), который также использовался для применения эмпирической коррекции поглощения с использованием сферических гармоник. Структура была доработана с использованием программного пакета SHELXL (Sheldrick, 2015). Все атомы Н были расположены на основе анализа разностных карт электронной плотности Фурье и были уточнены с учетом наложенных ограничений на расстояние О - Н в $1.00 \pm 0.005 \text{ \AA}$, а для некоторых пар Н - Н в молекулах H_2O - с ограничениями в $1.65 \pm 0.05 \text{ \AA}$. Параметры изотропного смещения для нескольких атомов водорода поддерживались постоянными на уровне 0.05 \AA^2 . Расстояния $\text{H1A} \cdots \text{H2A}$ в $\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2(\text{SeO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2(\text{HPO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ относительно короткие, тогда как их удлинение и ограничение приводят к сильным искажениям геометрии молекул воды. Координаты атомов для решенной структуры $\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2(\text{SeO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ были использованы в качестве отправной точки для уточнения структуры $\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2(\text{HPO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Значения суммы валентных усилий (BVS) были рассчитаны с использованием параметров из Gagné & Hawthorne (2015). Все суммы валентностей атомов хорошо согласуются с ожидаемыми степенями окисления в обеих структурах. Кристаллографические параметры приведены в таблице 3.1, межатомные расстояния – в таблице 3.2.

Таблица 3.1. Кристаллографические данные и параметры уточнения для структур $\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2(\text{SeO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2$ и $\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2(\text{HPO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2$.

	$\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2(\text{SeO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2$	$\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2(\text{HPO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2$
Сингония	Моноклинная	моноклинная
Пр. гр.	$P2_1/c$	$P2_1/c$
a (Å)	7.6609(2)	7.6571(3)
b (Å)	19.0260(4)	18.9189(6)
c (Å)	9.1437(2)	9.2745(3)
β (°)	108.167(3)	109.075(4)
V (Å ³)	1266.32(5)	1269.77(8)
Излучение	MoK α	MoK α
Общее число рефлексов	4359	3049
Число независимых рефлексов	3655	2676
[$F > 4\sigma F$]		
R_1	0.028	0.029
wR_1	0.048	0.083
Goodness-of-fit	1.049	1.066
CCDC	2194258	2194259

Таблица 3.2. Таблица межатомных расстояний (Å) в структурах $\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2(\text{SeO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2$ и $\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2(\text{HPO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2$.

$\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2(\text{SeO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2$				$\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2(\text{HPO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2$			
Pb1-O3	2.370(4)	Pb2-O2	2.424(4)	Pb1-O3	2.326(6)	Pb2-O2	2.372(6)
Pb1-O1	2.548(4)	Pb2-O3	2.532(4)	Pb1-O1	2.485(6)	Pb2-O5	2.527(7)
Pb1-OW1	2.604(4)	Pb2-O5	2.534(5)	Pb1-O8	2.590(7)	Pb2-O10	2.572(7)
Pb1-O8	2.606(5)	Pb2-O10	2.615(4)	Pb1-OW1	2.623(7)	Pb2-O3	2.637(6)
Pb1-O2	2.654(4)	Pb2-O1	2.676(4)	Pb1-O4	2.790(7)	Pb2-O1	2.673(6)
Pb1-O9	2.791(5)	Pb2-OW1	2.818(4)	Pb1-O9	2.823(7)	Pb2-O7	2.834(8)
Pb1-O4	2.795(5)	Pb2-O7	2.894(5)	Pb1-O2	2.832(6)	Pb2-OW1	2.871(7)
Pb1-O11	2.907(5)	Pb2-O6	2.921(4)	Pb1-O11	2.941(7)	Pb2-O6	2.966(7)
Pb1-O6	3.388(5)	Pb2-O4	3.336(5)	Pb1-O6	3.282(7)	Pb2-O4	3.328(8)
<Pb1-O>	2.740	<Pb2-O>	2.750	<Pb1-O>	2.744	<Pb2-O>	2.753
Re1-O9	1.713(4)	Re2-O10	1.707(4)	Re1-O9	1.709(7)	Re2-O10	1.705(7)
Re1-O6	1.714(4)	Re2-O11	1.713(4)	Re1-O7	1.721(7)	Re2-O4	1.717(7)
Re1-O7	1.721(5)	Re2-O8	1.724(4)	Re1-O6	1.722(7)	Re2-O11	1.721(7)
Re1-O5	1.726(5)	Re2-O4	1.732(4)	Re1-O5	1.727(7)	Re2-O8	1.728(7)
<Re1-O>	1.719	<Re2-O>	1.719	<Re1-O>	1.720	<Re2-O>	1.718
Se1-O2	1.690(4)			P1-O3	1.511(6)		
Se1-O3	1.691(4)			P1-O2	1.511(7)		
Se1-O1	1.716(4)			P1-O1	1.540(6)		
<Se1-O>	1.699			P1-HP1	1.200(5)		
				<P1-O>	1.521		

3.1.3. Кристаллические структуры $\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2(\text{TO}_3)\text{H}_2\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ ($\text{TO}_3 = \text{SeO}_3^{2-}, \text{HPO}_3^{2-}$)

Структуры $\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2(\text{SeO}_3)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2(\text{HPO}_3)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ содержат по два симметрично независимых атома Pb каждая. Катионы Pb^{2+} координируются 8 атомами кислорода, принадлежащих перренатному аниону, и одной молекулой H_2O (позиция OW1) каждый. Координационные сферы Pb^{2+} в обеих структурах характеризуются сравнительно симметричным распределением более коротких и прочных связей. 8 из 9 связей Pb - O в обоих полиэдрах, центрированных атомами Pb1 и Pb2, лежат в диапазоне 2.3 – 3.0 Å. Значение длины только для одной связи Pb-O (Pb1-O9 в $\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2(\text{SeO}_3)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и Pb2-O4 в $\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2(\text{HPO}_3)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) превышает 3.2 Å. Присутствие неподеленных пар, по-видимому, не оказывает существенного влияния на структурные особенности $\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2(\text{SeO}_3)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2(\text{HPO}_3)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Наблюдение, которое согласуется с тем, что активность неподеленной электронной пары на катионе Pb^{2+} коррелирует с присутствием сильных оснований Льюиса и уменьшается с увеличением координационного числа. Наибольшие различия в значениях расстояний в связях Pb-O, между $\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2(\text{SeO}_3)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2(\text{HPO}_3)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, наблюдаются для связей Pb1-O2 и Pb2-O3, с кислородами псевдотетраэдрических групп $\text{SeO}_3\text{E}^{2-}$ и HPO_3^{2-} . Интересно, что относительно слабая связь Pb-OW1 почти одинакова в $\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2(\text{SeO}_3)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2(\text{HPO}_3)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Рисунок 3.1).

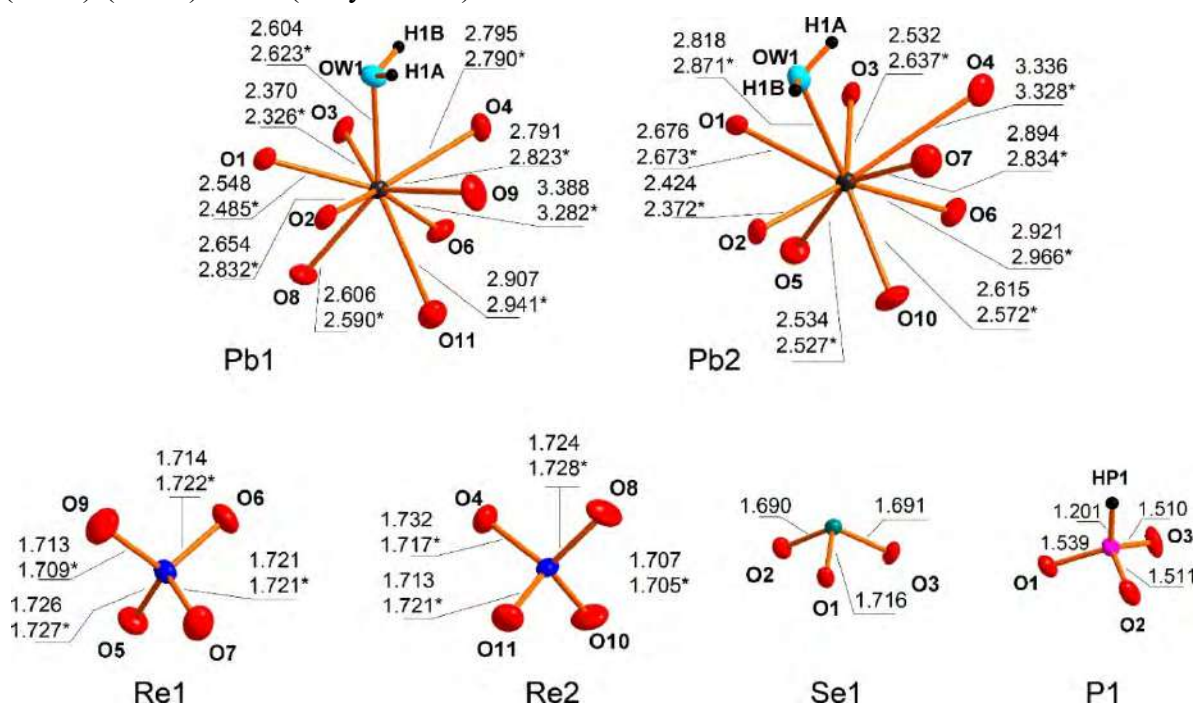


Рис. 3.1. Координация катионов в структурах $\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2(\text{SeO}_3)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2(\text{HPO}_3)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Атом Se в структуре $\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2(\text{SeO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ образует 3 почти равные связи Se-O ($\langle \text{Se-O} \rangle = 1.699 \text{ \AA}$) с атомами O1, O2 и O3 и занимает вершину пирамиды SeO_3 . Эта односторонняя пирамидальная конфигурация типична для соединения, обладающего неподеленной парой электронов.

В структуре $\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2(\text{HPO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ псевдотетраэдрический оксоанион HPO_3 имеет 3 P-O связи в узком диапазоне $1.511(6) - 1.540(6) \text{ \AA}$ и относительно короткую водородную P-H связь $1.200(5) \text{ \AA}$. Последняя длина связи была зафиксирована на заключительных этапах уточнения из-за очень низкого рассеяния водорода вблизи фосфора. Значения расстояния связи P-O в $\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2(\text{HPO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ отличаются от значений, наблюдаемых в свободной кислоте (Furberg & Landmark, 1957) с двойной связью $\text{P}=\text{O} = 1.47 \text{ \AA}$ и одинарной P-OH 1.54 \AA . Аналогичная вариация расстояний P-O наблюдается в структуре PbHPO_3 ($1.49(2)$ - $1.53(2) \text{ \AA}$); напротив, анион HPO_3^{2-} почти стабилен в структуре $\text{Pb}_2(\text{NO}_3)_2(\text{HPO}_3)$ (Ouarsal *et al.* 2009).

В каждой структуре есть два симметрично независимых катиона рения, которые тетраэдрически координированы четырьмя атомами O каждый. Связи Re-O в тетраэдрах ReO_4 находятся в диапазоне $1.705(7)$ - $1.732(4) \text{ \AA}$. Углы O-Re-O очень близки к идеальным тетраэдрическим значениям. Структурное равенство перренатных тетраэдров в $\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2(\text{SeO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2(\text{HPO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ отражено почти совпадающим положением их колебательных полос в ИК-спектрах. Таким образом, анионы ReO_4^- являются наиболее жесткими комплексами в структурах $\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2(\text{SeO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2(\text{HPO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

В каждой кристаллической структуре имеются две симметрично независимые молекулы воды (OW1H_2 и OW2H_2). Стоит отметить, что молекулы OW2H_2 не связаны с катионами Pb^{2+} , а связаны исключительно водородными связями $\text{OW1-H1A} \cdots \text{OW2}$ и $\text{OW1-H1B} \cdots \text{OW2}$ с OW1H_2 (Рисунок 3.2). Таким образом, структурные формулы для обоих соединений могут быть представлены как $\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2(\text{SeO}_3)\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2(\text{HPO}_3)\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Молекула OW1H_2 , координированная с катионами Pb^{2+} , содержит больше кислых атомов водорода и образует две относительно прочные водородные связи с двумя молекулами OW2H_2 . Протоны 'свободной' OW2H_2 менее кислые и образуют более слабые связи с атомами кислорода $\text{SeEO}_3^{2-}/\text{HPO}_3^{2-}$ и перренатными группами. Атомы водорода OW2H_2 направлены к неподеленным парам SeEO_3^{2-} или почти неполярной связи P-H группы HPO_3^{2-} . В последнем случае расстояние между соответствующими атомами водорода составляет 2.77 \AA , что слишком велико для предположения о каких-либо агостических взаимодействиях. Следовательно, неподеленная пара селенита и неполярная P-H-связь фосфита играют одинаковую роль в формировании структуры. Однако стоит обратить внимание, что это расстояние имеет самую низкую точность из-за очень слабого вклада водорода в общее рассеяние, в котором преобладают Pb и Re.

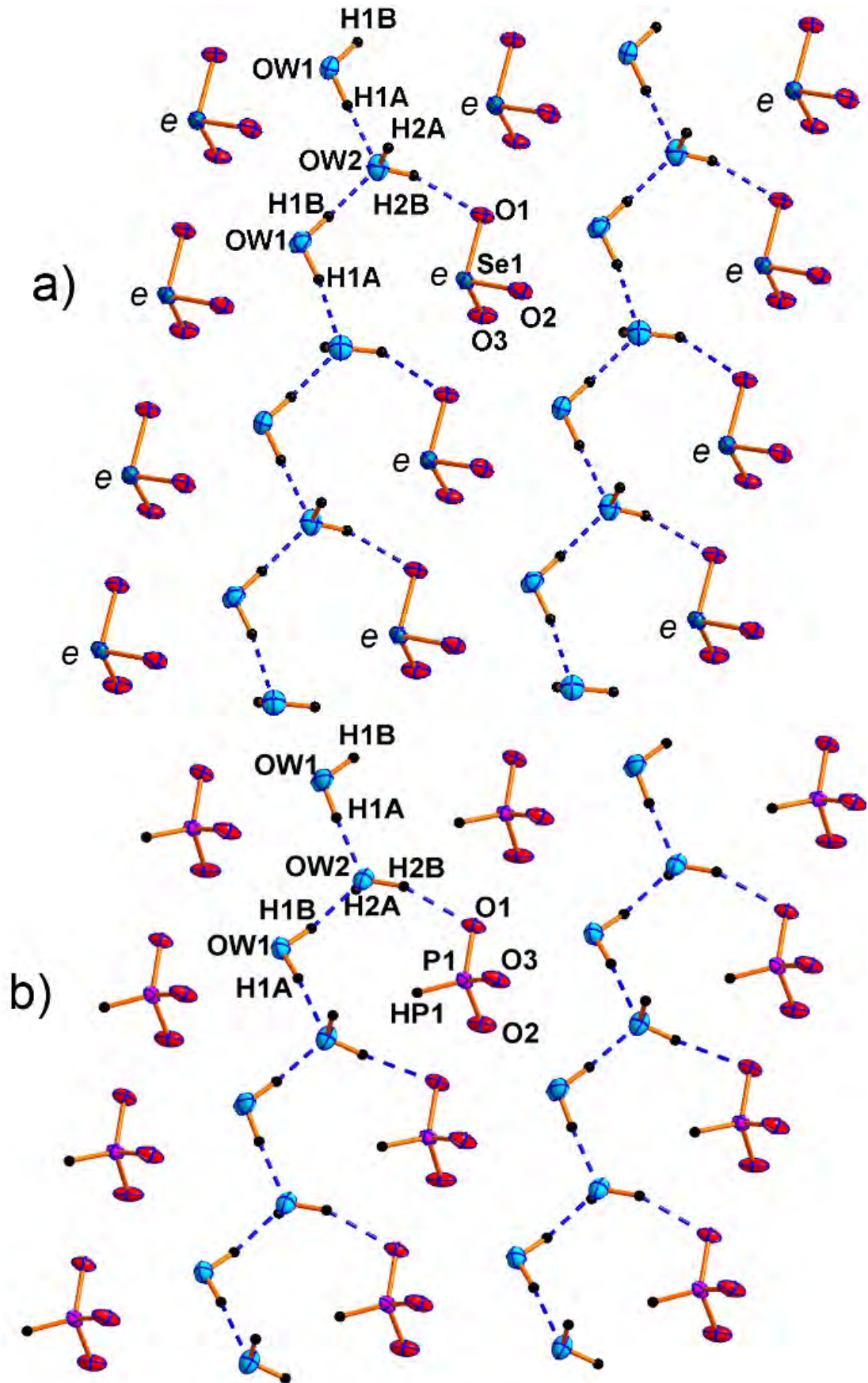


Рис. 3.2. Система водородных связей в структурах $\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2(\text{SeO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2(\text{HPO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Полиэдры $\text{PbO}_8(\text{H}_2\text{O})$ и тетраэдры ReO_4 имеют общие углы, образуя слои (Рисунок 3.3). Двумерные слои перрената свинца соединены между собой в двойные слои, которые также соединяются через SeO_3^{2-} или HPO_3^{2-} группы в каркас с каналами, занятыми молекулами воды OW_2H_2 . Оба новых соединения $\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2(\text{SeO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2(\text{HPO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ принадлежат к новому структурному типу (Рисунок 3.4).

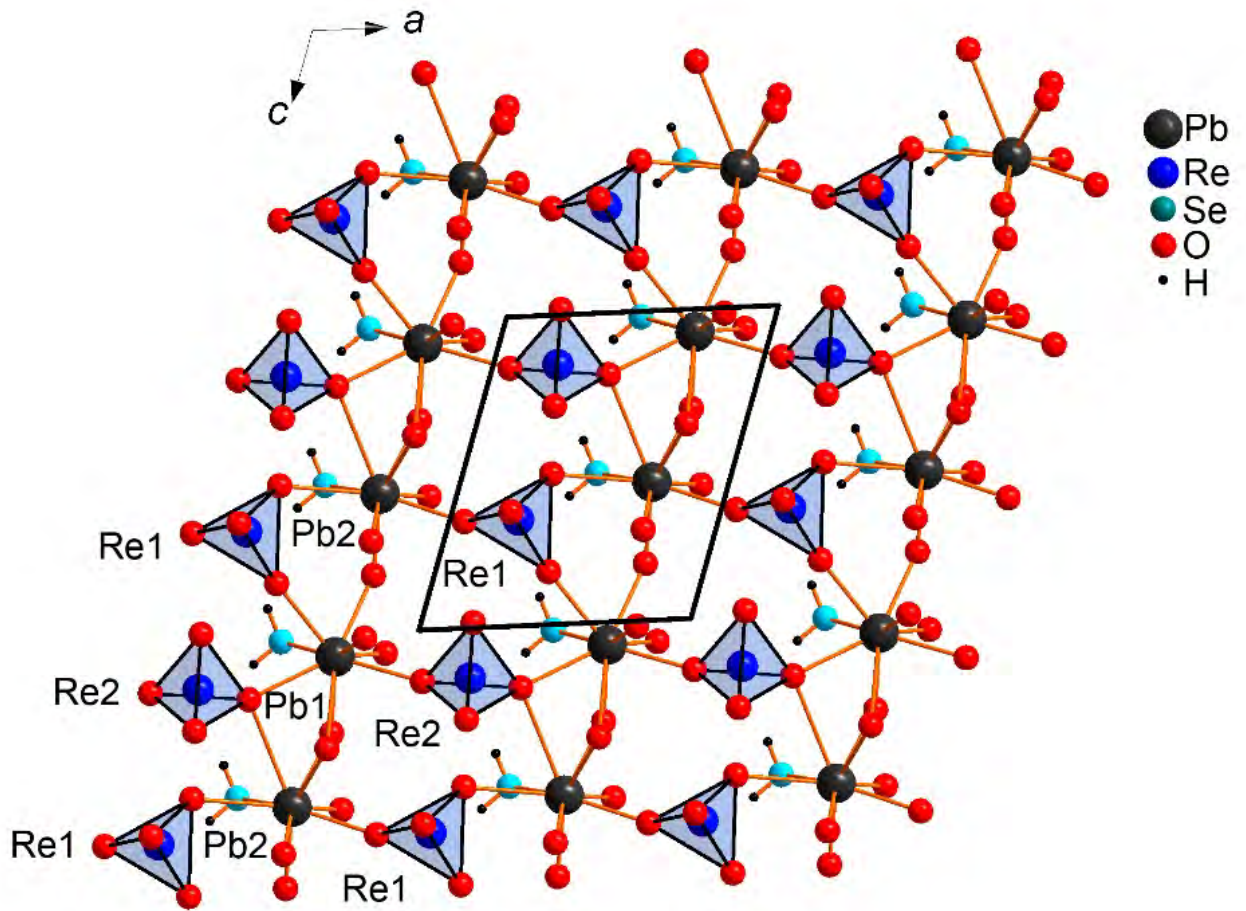


Рис. 3.3. Строение слоя $\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$ в структурах $\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2(\text{SeO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2(\text{HPO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

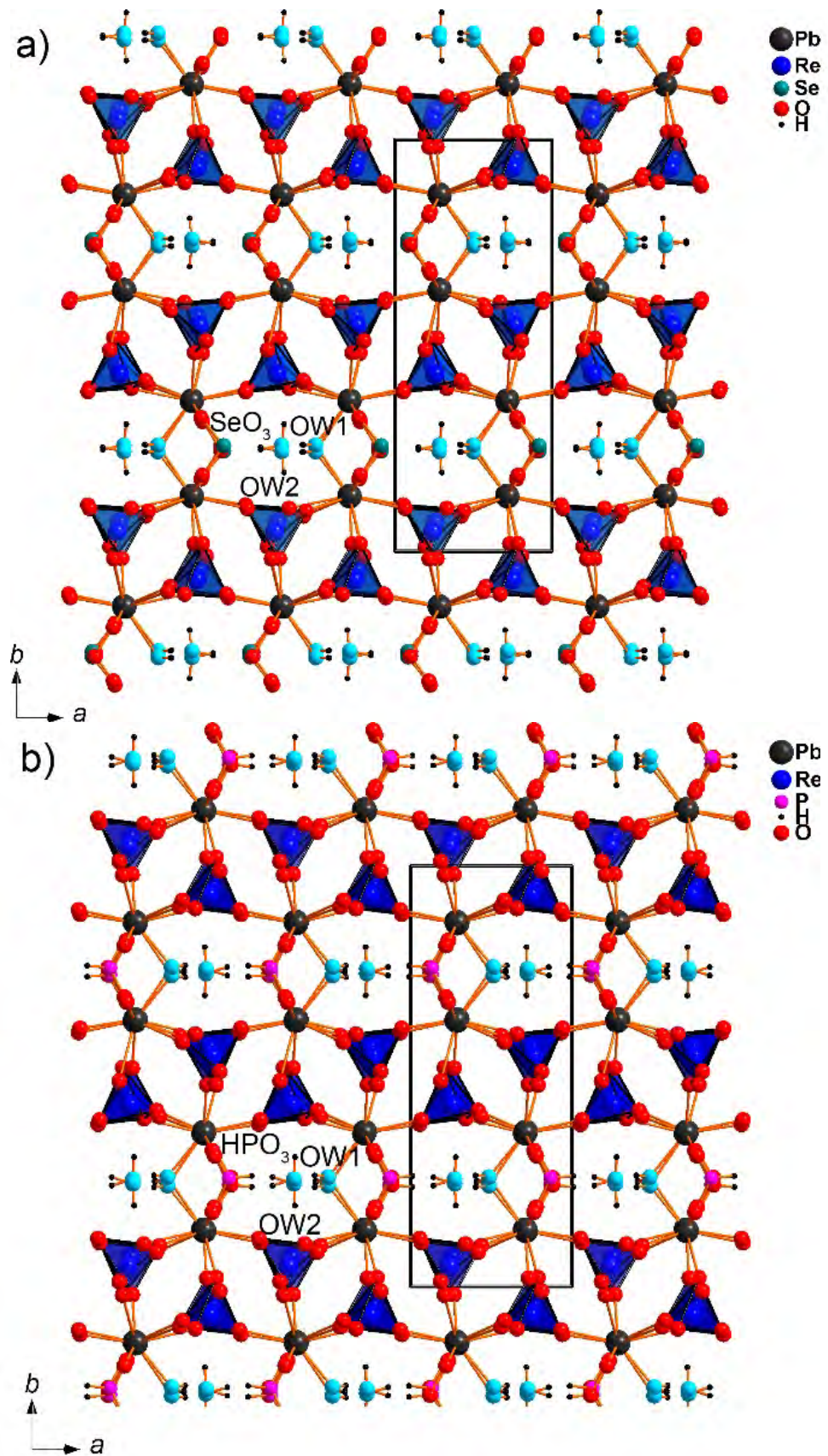


Рис. 3.4. Общие проекции кристаллических структур $\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2(\text{SeO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (a) и $\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2(\text{HPO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (b)

3.1.4. Рентгенодифракционный анализ и инфракрасная спектроскопия

Порошковые рентгеновские исследования исследуемых соединений регистрировали на порошковом дифрактометре Rigaku MiniFlex II (работающем при 30 кВ и 15 мА, излучение CuK α). Образцы тщательно измельчали, суспендировали в сухом гептане и переносили на кремниевую пластину. Фазовый анализ проводился на основе базы данных PDF-2 (2020), пакетов PDXL (Rigaku, 2016), TOPAS V.5.0 (Bruker, 2014). Оба образца являются чистыми и не содержат примесей других фаз (Рисунок 3.5).

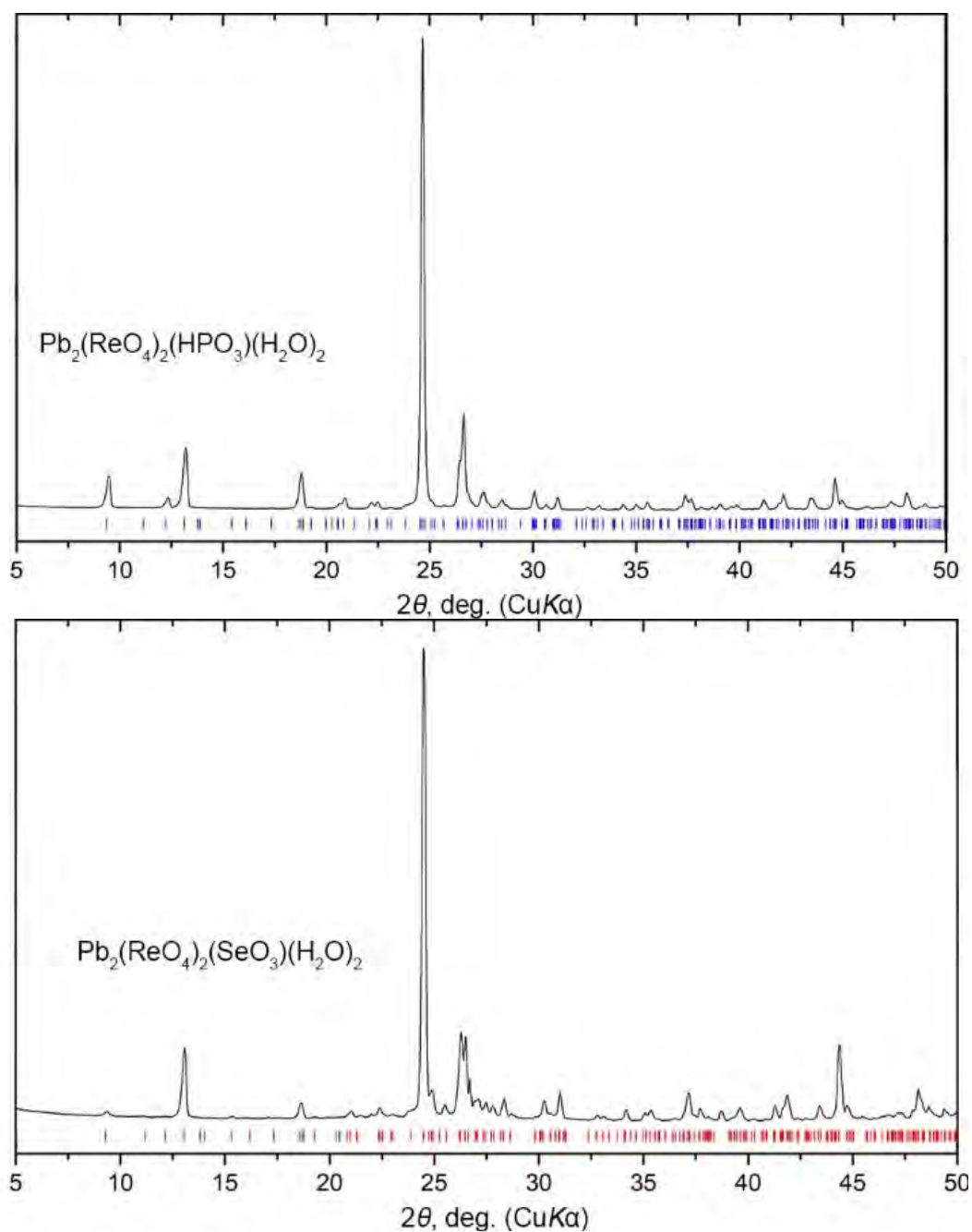


Рис. 3.5. Результаты порошковой рентгеновской дифракции образцов $\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2(\text{HPO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2$ (сверху) и $\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2(\text{SeO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2$ (снизу).

ИК–спектры $\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2(\text{SeO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2$ и $\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2(\text{HPO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2$. (Рисунок 3.6) были получены на ИК–спектрометре Bruker Vertex 70 в диапазоне $4000\text{--}370\text{ см}^{-1}$ (разрешение 4 см^{-1} , 64 сканирования). Измельченный образец смешивали с предварительно нагретым бромидом калия (Sigma-Aldrich, > 99.0 %) и прессовали в виде гранул. Аналогичная таблетка чистого KBr была использована в качестве эталона. Спектры содержат полосы, соответствующие колебаниям молекул перренатных групп ReO_4^- , H_2O и SeO_3^{2-} или HPO_3^{2-} частиц для $\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2(\text{SeO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2$ и $\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2(\text{HPO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2$ соответственно. Справочные данные были взяты из (Tsuboi., 1957; Rees & Thod., 1966; Johnson *et al.*, 1972; Range & Rögner, 1992; Seki *et al.*, 2020)

Для $\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2(\text{SeO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2$ позиции (в см^{-1}) и интерпретация полос следующие: 374 (ν_4 дважды вырожденные антисимметричные деформационные колебания SeO_3^{2-}); 422, 455 (ν_2 симметричные деформационные колебания SeO_3^{2-}); 690 (ν_2 деформационные колебания ReO_4^- , также близкие к $2\nu_2$ SeO_3^{2-}); 744 (ν_3 дважды вырожденные антисимметричные валентные колебания SeO_3^{2-}); 800 (ν_1 симметричное валентное колебание SeO_3^{2-}); 911 (ν_3 антисимметричные валентные колебания ReO_4^-); 973 (ν_1 симметричное валентное колебание ReO_4^-); 1596, 1622 (деформационные колебания молекул H_2O); 3210, 3460, 3558 (O – N валентные колебания).

Для $\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2(\text{HPO}_3)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ это: 448, 508 (антисимметричные деформационные колебания HPO_3^{2-}); 573, 607 (δ симметричные деформационные колебания HPO_3^{2-}); 727 (колебательные колебания молекул H_2O); 911 (ν_3 антисимметричные валентные колебания ReO_4^-); 969 (ν_1 симметричное валентное колебание молекул ReO_4^-); 1055 (деформационные колебания связи P – H); 1596, 1625 (деформационные колебания молекул H_2O); 2335, 2420 (валентные колебания связи P – H); 3470, 3550 (валентные колебания O – N).

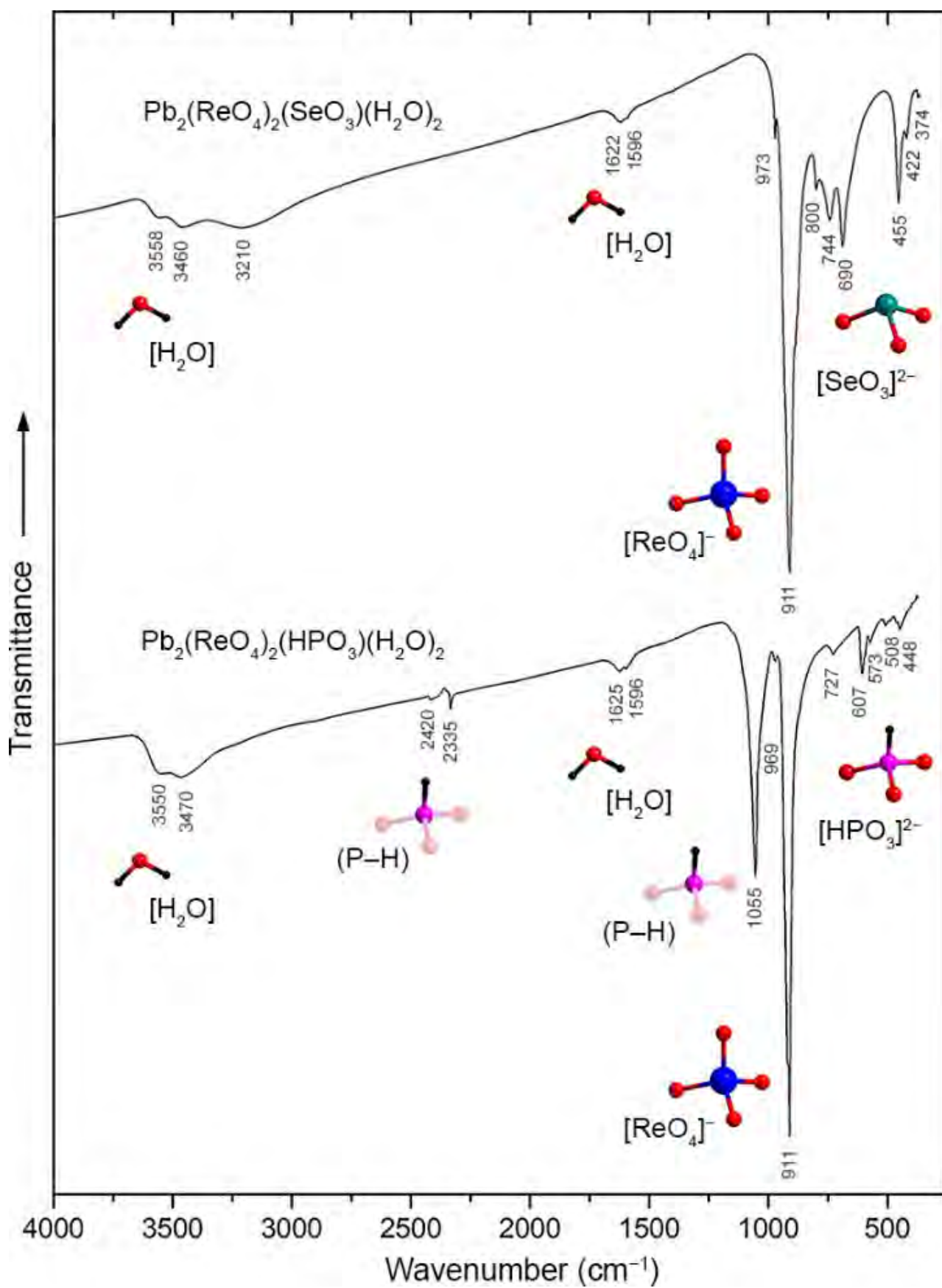


Рис. 3.6. Инфракрасные спектры пропускания $\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2(\text{SeO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2$ (сверху) и $\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2(\text{HPO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2$ (снизу).

3.2. Кристаллохимические особенности селенит-нитрата свинца

3.2.1. Синтез нового соединения

Использование неполновалентных катионов зачастую приводит к образованию низкоразмерных и полых структур. Вероятность их обнаружения дополнительно повышается при введении в состав дополнительных анионов, в первую очередь галогенов (Yu *et al.*, 2018). Данные последних работ показывают, что подобные необычные структуры с перспективными свойствами могут наблюдаться и при введении в структуру нитрат-анионов (Reshak *et al.*, 2016). В частности, достаточно высокой нелинейно-оптической активностью обладают такие нитратсодержащие соединения, как $\text{Pb}_6\text{O}_5(\text{NO}_3)_2$ (Charkin *et al.*, 2020) и $\text{Pb}_2(\text{SeO}_3)(\text{NO}_3)_2$ (Meng *et al.*, 2015). Несмотря на достаточно интенсивные исследования, данный класс соединений пока еще изучен весьма выборочно и говорить об общих тенденциях структурообразования на данный момент затруднительно.

Одним из преимуществ селенитов является относительная простота способов их синтеза, что особенно актуально при получении соединений, содержащих термически неустойчивые анионы, в частности, нитрат. Для таких синтезов наиболее подходят растворные (Charkin *et al.*, 2023a,b,c, Grishaev *et al.*, 2023) в том числе гидротермальные методы (Almond *et al.*, 2002).

Кристаллы нового соединения были получены в качестве побочного продукта при получении селенита свинца (Siidra & Grishaev, 2024b). Растворы, содержащие 20 ммоль нитрата свинца и 20 ммоль селенита натрия, нагрели практически до кипения и слили. Немедленно выпал тяжелый чуть желтоватый осадок, который выдерживали под кипящим маточным раствором в течение приблизительно 30 минут для повышения кристалличности. После сливания маточного раствора на поверхности осадка были обнаружены многочисленные игольчатые кристаллы. Такая морфология характерна также для второго продукта реакции – нитрата натрия, однако кристаллы не растворились при многократном промывании дистиллированной водой. Один из них был отобран для проведения рентгеноструктурного исследования. Выход кристаллов новой фазы $\text{Pb}_4(\text{SeO}_3)_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ можно оценить в ~20%.

Полуколичественный микронзондовый анализ (Hitachi TM3000) кристаллов $\text{Pb}_4(\text{SeO}_3)_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ не выявил присутствия других элементов кроме Pb и Se с атомным номером больше 11 (Na).

3.2.2. Монокристалльный рентгеноструктурный эксперимент

Монокристалльный рентгеноструктурный анализ проводился на монокристалльном дифрактометре Rigaku XtaLAB Synergy-S, оборудованном детектором PhotonJet-S, при температуре 120 К. Данные собраны с шагом 0.5° и временем экспозиции 10 секунд на каждый фрейм. Поправка на поглощение введена с учетом формы кристалла. Кристаллографические параметры и параметры уточнения структуры приведены в Таблице 3.3. В процессе уточнения структуры было установлено, что атомы кислорода OW2, OW3 и OW4, принадлежащие молекулам воды, заселены на половину, в то время как позиция OW1 заселена полностью. Рассчитанные суммы валентностей связей (С.В.С.) приведены в Таблице 5 в Приложении. Практически все рассчитанные значения С.В.С. хорошо согласуются с формальными валентностями катионов и анионов в структуре $\text{Pb}_4(\text{SeO}_3)_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Несколько заниженное значение суммы для атома O9 может объясняться значительным вкладом водородных связей в валентное насыщение этого атома кислорода, которое не может быть учтено на данном этапе.

Таблица 3.3. Кристаллографические параметры и параметры уточнения структуры $\text{Pb}_4(\text{SeO}_3)_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Сингония	Триклинная
Пр.гр.	$P\bar{1}$
$a, \text{Å}$	7.2590(2)
$b, \text{Å}$	7.6454(2)
$c, \text{Å}$	14.7293(4)
$\alpha, ^\circ$	84.386(2)
$\beta, ^\circ$	78.311(2)
$\gamma, ^\circ$	83.643(2)
$V, \text{Å}^3$	793.18 (4)
Излучение, $\lambda, \text{Å}$	MoK α , 0.71073
Размер кристалла, мм	0.05×0.05×0.20
Количество рефлексов измеренных	13330
Количество независимых рефлексов с $F > 4\sigma(F)$	3312
R_1	0.031
S	1.03
$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}, \text{э}/\text{Å}^3$	-2.70/2.67
CCDC	2339041

3.2.3. Кристаллическая структура $\text{Pb}_4(\text{SeO}_3)_3(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$

Кристаллическая структура $\text{Pb}_4(\text{SeO}_3)_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ относится к новому структурному типу. Соединение кристаллизуется в centrosymmetric группе $P-1$. Структура содержит 4 симметрично-независимые позиции свинца, 3 селена, 2 азота и 19 позиций кислорода, четыре из которых относятся к атомам кислорода молекул воды. Все атомы свинца имеют неправильное окружение, состоящее из атомов кислорода (Рисунок 3.7). Кристаллографическое окружение Pb1 состоит из 11 атомов кислорода на расстоянии 2.488(5) – 3.535(5) Å. 2 позиции кислорода OW2 и OW3 принадлежат молекулам воды и заселены наполовину. Pb2 окружен 10 атомами кислорода на расстоянии 2.449(5) – 3.236(5) Å. Окружение Pb3 представлено 11 атомами кислорода на расстоянии 2.508(5) – 3.473(5) Å, среди которых присутствуют 2 позиции кислорода OW2 и OW3, заселенные наполовину, что делает окружение Pb3 схожим с окружением атома Pb1. Pb4 окружен 10 атомами кислорода на расстоянии 2.449(5) – 3.196(5) Å. Во всех координационных полиэдрах можно выделить «свободную» область, что указывает на проявление стереохимической активности неподеленной электронной пары двухзарядного катиона свинца. Все четыре атома свинца показывают различные типы контактов с треугольными группами NO_3 (Рисунок 3.7). Так,

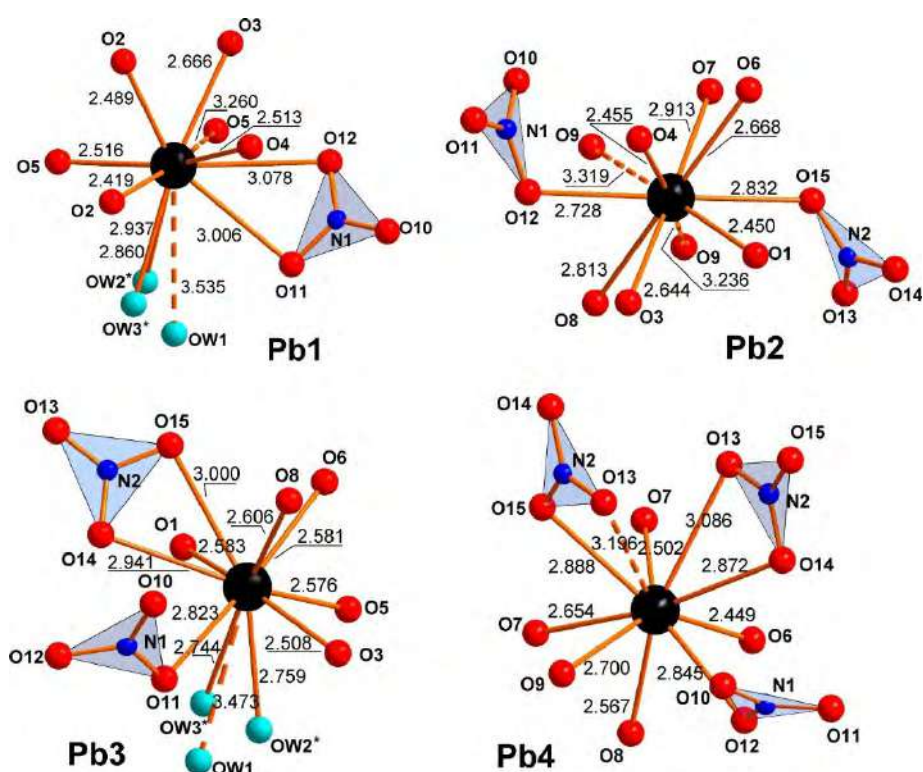


Рис. 3.7. Координационное окружение атомов свинца Pb1, Pb2, Pb3 и Pb4 в кристаллической структуре $\text{Pb}_4(\text{HSeO}_3)_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Позиции OW, отмеченные звездочкой, заселены наполовину. Связи Pb-O > 3.1 Å выделены пунктиром. Показаны все связи Pb-O ≤ 3.55 Å.

атом Pb1 бидентатно связан только с одной группой N1O₃. Атом Pb2 монодентатно координируется группой N1O₃ и аналогично треугольником N2O₃. Pb3 имеет оба типа координации к двум нитратным группам, а атом Pb4 координируется тремя группами NO₃. Валентный вклад каждой из двух связей OW1-Pb1 и двух связей OW1-Pb3 составляет чуть больше или равен 0.03 в.е. (Таблица 5 в Приложении). Молекула воды OW4 не образует связей с катионами и удерживается исключительно водородными связями.

Четырехвалентный селен образует классическую «зонтичную» группу SeO₃E, (E – неподеленная электронная пара, также обладающая стереохимической активностью). Расстояния Se–O неодинаковы (разница в длинах связей составляет 0.02-0.03 Å), что связано с различным окружением атомов кислорода селенитных групп катионами свинца. В совокупности анионы SeO₃²⁻ и катионы Pb²⁺ образуют псевдослой состава [Pb₄(SeO₃)₃]²⁺, между которыми располагаются нитратные анионы и молекулы воды (Рисунки 3.8 и 3.9). Нитратные анионы и молекулы воды дополняют координацию свинца, расположенного в ковалентном слое. Стереохимически активные электронные пары групп SeO₃E направлены навстречу друг другу с образованием особых полостей (каналов), называемых «мицеллами» (Makovicky *et al.*, 1997).

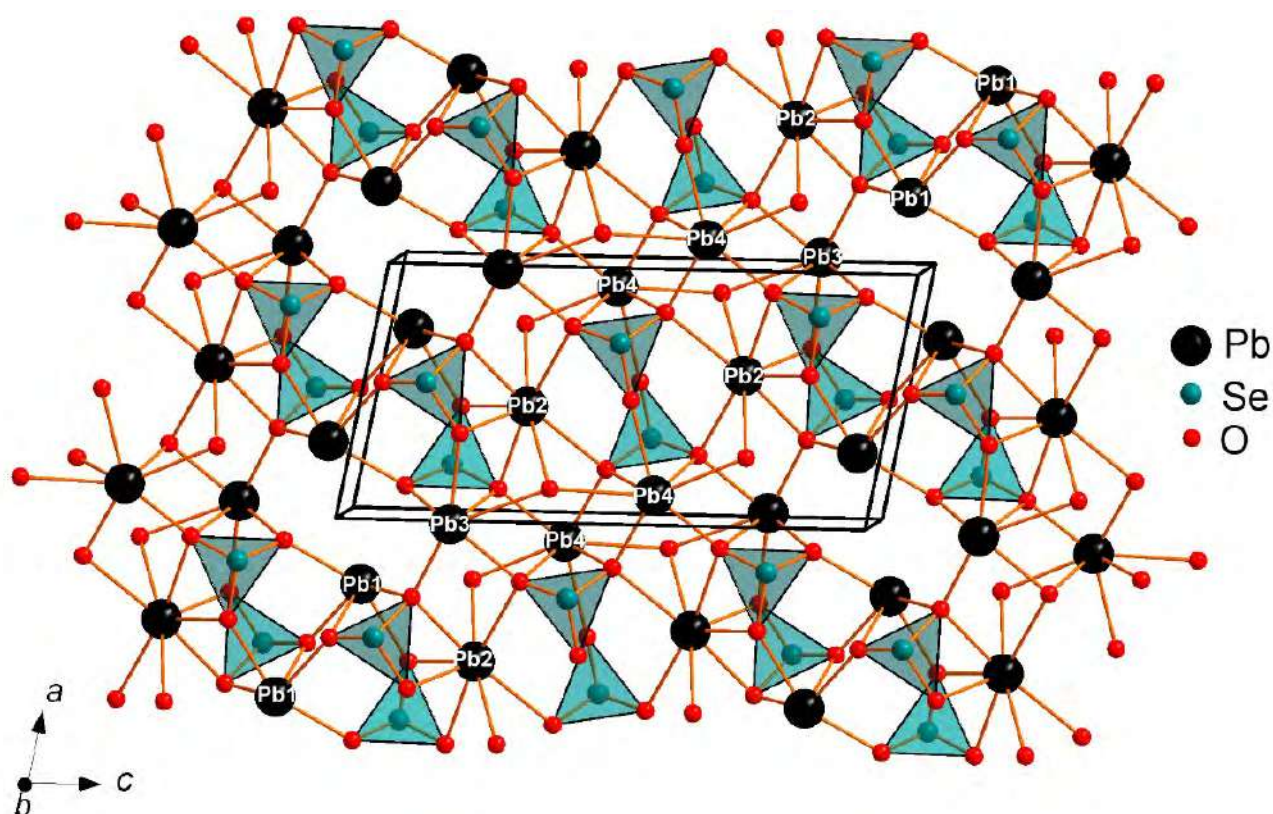


Рис. 3.8. Слой [Pb₄(SeO₃)₃]²⁺ в структуре Pb₄(SeO₃)₃(NO₃)₂·2H₂O.

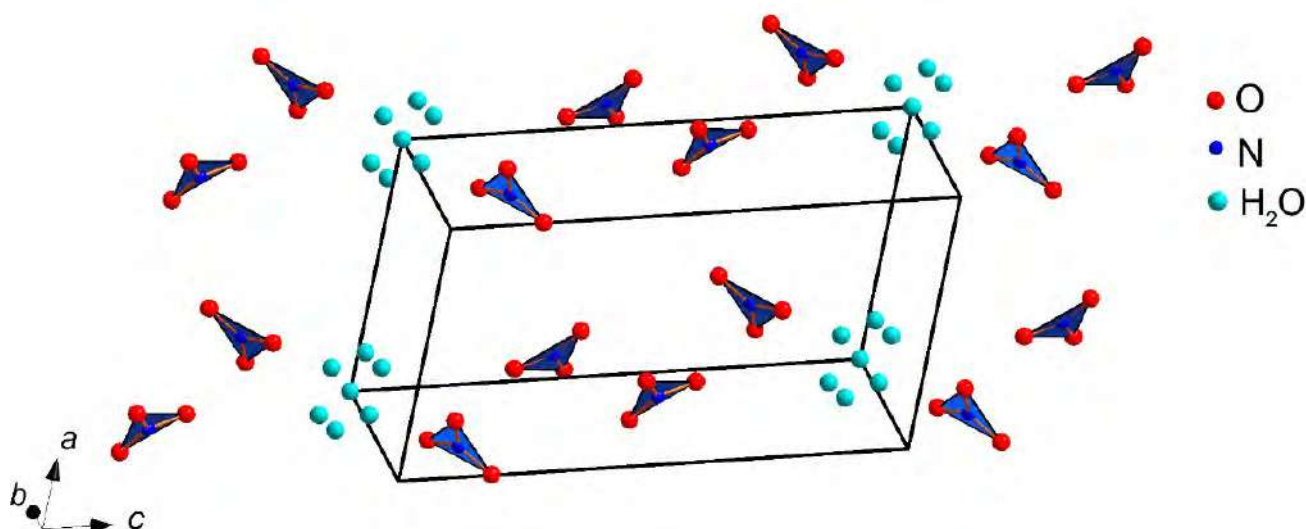


Рис. 3.9 Слой $\{(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2\}^{2-}$ в структуре $\text{Pb}_4(\text{SeO}_3)_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Новое соединение $\text{Pb}_4(\text{SeO}_3)_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ является вторым по счету селенит-нитратом свинца после описанного в (Meng *et al.*, 2015) безводного соединения $\text{Pb}_2(\text{SeO}_3)(\text{NO}_3)_2$. Примечательно, что оба селенит-нитрата получены из водных растворов, но в различных условиях. $\text{Pb}_2(\text{SeO}_3)(\text{NO}_3)_2$ (как и его фосфитный аналог $\text{Pb}_2(\text{HPO}_3)(\text{NO}_3)_2$) образуется при действии селенистой кислоты на разбавленный раствор нитрата свинца (при этом среда является слабокислой), в то время как $\text{Pb}_4(\text{SeO}_3)_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ получен при взаимодействии твердого селенита свинца с избытком раствора NaNO_3 (возможно, содержащего небольшой избыток $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; при этом среда близка к нейтральной). В нашем случае горячий раствор, содержащий достаточно высокие концентрации нитрат-ионов, взаимодействует с твердой фазой, содержащей селенит-анионы. Можно предположить, что за счет относительно высокой температуры и ионной силы концентрированного раствора NaNO_3 происходило частичное растворение селенита свинца с последующей кристаллизацией $\text{Pb}_4(\text{SeO}_3)_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Структуры безводного $\text{Pb}_2(\text{SeO}_3)(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Pb}_4(\text{SeO}_3)_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ могут быть описаны как пористые каркасы (Рисунок 3.10). Различная архитектура обеспечивается как наличием «дополнительных» молекул воды, так и иным соотношением $\text{Pb}^{2+} : \text{SeO}_3^{2-}$. Известен и безводный селенит-нитрат более сложного состава $\text{Pb}_2\text{Cu}_3\text{O}_2(\text{NO}_3)_2(\text{SeO}_3)_2$ (Effenberger *et al.*, 1986), в котором первичным строительным блоком структуры являются квадраты CuO_4 , которые обобщают вершины с образованием зигзагообразной цепочки, окруженной с обеих сторон катионами свинца и селенитными группами. В этом случае неподеленные пары селена и свинца направлены в межслоевое пространство, что говорит о наличии эффекта «химических ножниц».

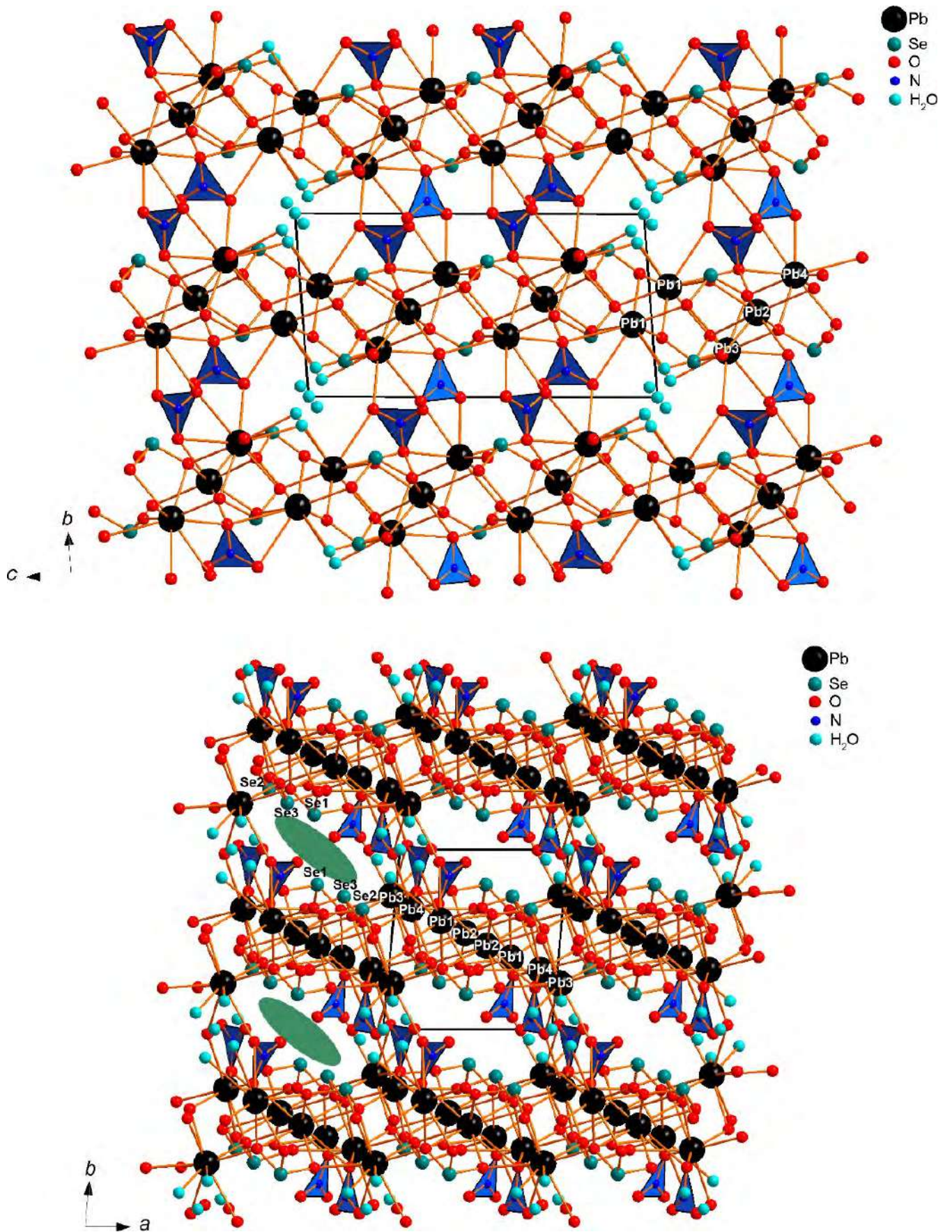


Рис. 3.10. Общая проекция кристаллической структуры $\text{Pb}_4(\text{SeO}_3)_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ вдоль оси a (вверху) и оси c (внизу). «Мицеллы» выделены зелеными овалами.

Структурная схожесть нитратов с галогенидами прослеживается при сравнении данных структур с соединением $\text{Pb}_8\text{Cu}^{2+}(\text{SeO}_3)_4\text{Br}_{10}$ (Siidra *et al.*, 2023), полученным методом химической газотранспортной реакции как побочный продукт при синтезе бромидного аналога саррабусита (Gemmi *et al.*, 2012). Несмотря на то, что данная структура имеет цепочечный мотив, она сформирована схожим образом с $\text{Pb}_2\text{Cu}_3\text{O}_2(\text{NO}_3)_2(\text{SeO}_3)_2$ вокруг атомов меди и выслана неподеленными электронными парами, «отторгая» галоген в межслоевое пространство. Роль воды как фактора, способствующего понижению размерности структуры, можно проиллюстрировать и на примере минерала фаврита $\text{PbBiCu}_6\text{O}_4(\text{SeO}_3)_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$ (Mills *et al.*, 2014). Медь-селенитные слои в этой структуре сильно гофрированы и в их «лакунах» располагаются разупорядоченные молекулы воды, которые относительно слабо связаны с прочными ковалентными слоями и заполняют свободное пространство.

Таким образом, сочетание неполновалентных катионов металлов и неметаллов с кислородным окружением приводит к образованию границ раздела, «высланных» стереохимически активными неподеленными электронными парами. С другой стороны этих границ располагаются жесткие анионы, которые слабо взаимодействуют с неполновалентными катионами, что и обуславливает эффект «химических ножниц». Этот эффект, по-видимому, усиливается и молекулами воды, которые образуют лишь относительно слабые водородные связи и также способствуют понижению плотности и/или размерности ковалентно-связанных каркасов.

Глава 4. Новые безводные селениты переходных и тяжелых металлов

4.1. Кристаллохимические особенности селенит-бромидов меди и кадмия

4.1.1. Синтез нового соединения.

Сочетание катионов с неподеленной электронной парой и галогенов приводит к большому разнообразию структурных мотивов, что способствует проявлению различных физико-химических свойств. Однако помимо вариаций катионов и анионов существенное влияние оказывает метод синтеза. Так, в предыдущих главах были описаны соединения, полученные растворными методами и обладающие слоистым или псевдослоистым структурным мотивом, а мотив «гость-хозяин» часто встречается среди соединений, полученных из газа. В частности, ранее были широко исследованы соединения, содержащие катион Cu^{2+} с катионами непереходных металлов, таких как иттрий, висмут или свинец, в то время как их аналоги, содержащие немагнитные катионы d -металлов (например, Zn^{2+} , Cd^{2+} , Sc^{3+} , Y^{3+} , Zr^{4+} и т.д.) привлекли значительно меньше внимания. Также были получены соединения $\text{CdCu}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$ (Murtazoev *et al.*, 2021) и $M\text{Cu}_3(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2X$ ($M = \text{Y}, \text{La}$; $X = \text{Cl}, \text{Br}$) (Zakharov *et al.*, 2014; Markina *et al.*, 2017). Прототипом кристаллической структуры последнего является минерал францисит $\text{BiCu}_3(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ (Pring *et al.*, 1990).

Кристаллы $\text{Cd}_7\text{Cu}_2(\text{SeO}_3)_8\text{Br}_2$ были получены в результате реакций химического газового транспорта (CVT) из селенита кадмия CdSeO_3 и бромида меди CuBr_2 (Vekton, 99,5%) в запаянных герметичных кварцевых ампулах (Siidra & Grishaev, 2024a). Согласно Gospodinov & Barkov (2002), селенит кадмия был получен взаимодействием селенистовой кислоты с кипящим раствором ацетата кадмия. Исходные реагенты смешивали в мольном соотношении 1:1 и помещали в кварцевую трубку длиной 10 см, которую затем запаивали под вакуумом. Трубку помещали в печь Nabertherm так, чтобы холодный конец располагался в 2-3 см от приоткрытой дверцы печи. Образец выдерживали при температуре 400 °C в течение 48 часов. В холодной зоне пробы были обнаружены зеленые кристаллы нового соединения $\text{Cd}_7\text{Cu}_2(\text{SeO}_3)_8\text{Br}_2$.

Полуколичественный электронно-микроскопический анализ (Hitachi TM3000) кристаллов $\text{Cd}_7\text{Cu}_2(\text{SeO}_3)_8\text{Br}_2$ с использованием электронного микроскопа не выявил никаких других элементов, кроме Cd, Cu, Se и Br с атомным номером более 11 (Na).

4.1.2. Монокристалльный рентгеноструктурный эксперимент

Призматический кристалл $\text{Cd}_7\text{Cu}_2(\text{SeO}_3)_8\text{Br}_2$ был закреплен на стеклянном волоске и исследован на рентгеновском дифрактометре Rigaku Synergy-S, оснащенный рентгеновской трубкой с микрофокусировкой, работающей с излучением MoKa при 50 кВ и 1 мА. Структура была получена прямыми методами и уточнена с помощью программного пакета SHELX (Sheldrik, 2015). Новое соединение является триклинным, $P\bar{1}$, $a = 5,3280(5) \text{ \AA}$, $b = 10,6190(12) \text{ \AA}$, $c = 11,4380(13) \text{ \AA}$, $\alpha = 100,856(4)^\circ$, $\beta = 93,321(4)^\circ$, $\gamma = 91,021(4)^\circ$, $V = 634,22(12) \text{ \AA}^3$, $R_1 = 0,027$ (таблица 4.1). Координаты атомов и суммы валентных усилий приведены в таблице 4.2, а выбранные межатомные расстояния - в таблице 4.3. Анализ валентностей связей был рассчитан с использованием параметров, взятых из Gagné & Hawthorne (2015), для связей Cd-O, Cu^{2+} -O и Se^{4+} -O, а также у Brese & O'Keeffe, 1991, для связей Cd-Br, Cu^{2+} -Br и Se^{4+} -Br. Были приняты в расчеты все связи Cd-O и Cd-Br $\leq 3,20 \text{ \AA}$, Se-O $\leq 3,65 \text{ \AA}$, Se-Br $\leq 3,75 \text{ \AA}$, Cu^{2+} -O и Cu^{2+} -Br $\leq 3,00 \text{ \AA}$. Все рассчитанные суммы валентностей связей хорошо согласуются с ожидаемыми степенями окисления всех катионов в $\text{Cd}_7\text{Cu}_2(\text{SeO}_3)_8\text{Br}_2$.

Таблица 4.1. Кристаллографические данные для структуры $\text{Cd}_7\text{Cu}_2(\text{SeO}_3)_8\text{Br}_2$

пространственная группа	$P\bar{1}$
$a(\text{Å})$	5.3280(5)
$b(\text{Å})$	10.6190(12)
$c(\text{Å})$	11.4380(13)
$\alpha(^\circ)$	100.856(4)
$\beta(^\circ)$	93.321(4)
$\gamma(^\circ)$	91.021(4)
$V(\text{Å}^3)$	634.22(12)
D_x (г/см ³)	5.471
размер кристалла, мм ³	0.10×0.20×0.20
θ max (°)	28.774
общее количество рефлексов	4827
Количество наблюдаемых рефлексов (R_{int})	3297(0.012)
Количество независимых $F > 4\sigma(F)$	3123
R_1	0.027
wR_1	0.066
S	1.037
CCDC	2339771

Таблица 4.2. Координаты, тепловые параметры и суммы валентных усилий для атомов в структуре $\text{Cd}_7\text{Cu}_2(\text{SeO}_3)_8\text{Br}_2$.

Атом	Вайк. позиция	С.В.У..	x	y	z	U_{eq}
Cd1	$2i$	2.08	0.45878(4)	0.38169(3)	0.17830(4)	0.01278(7)
Cd2	$2i$	1.90	0.05946(4)	0.83550(3)	-0.02125(4)	0.01411(8)
Cd3	$1c$	1.76	0	$\frac{1}{2}$	0	0.01663(11)
Cd4	$2i$	1.93	0.91543(5)	0.23887(3)	0.36109(4)	0.01256(7)
Cu1	$1h$	2.13	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0.00927(15)
Cu2	$1b$	1.90	0	0	$\frac{1}{2}$	0.01086(16)
Se1	$2i$	4.07	0.99450(6)	0.52874(4)	0.33443(5)	0.00922(9)
Se2	$2i$	3.93	0.49925(6)	0.17655(4)	0.54795(5)	0.00988(9)
Se3	$2i$	4.10	0.53914(6)	0.71081(4)	0.10875(5)	0.00996(9)
Se4	$2i$	3.94	-0.38787(6)	0.91928(4)	-0.18600(5)	0.01115(10)
Br1	$2i$	0.50	0.99472(8)	0.12729(6)	0.74777(6)	0.02513(14)
O1	$2i$	2.10	0.0863(5)	0.4824(3)	0.1968(4)	0.0187(8)
O2	$2i$	2.05	0.1914(5)	0.4377(3)	0.4066(4)	0.0137(7)
O3	$2i$	2.12	0.7389(4)	0.4272(3)	0.3343(4)	0.0120(7)
O4	$2i$	2.01	0.5867(6)	0.3208(3)	0.5222(5)	0.0247(11)
O5	$2i$	2.03	0.2140(4)	0.1439(3)	0.4685(4)	0.0138(7)
O6	$2i$	1.98	0.6999(5)	0.0924(3)	0.4487(4)	0.0151(7)
O7	$2i$	1.98	0.5810(6)	0.5915(4)	0.1789(5)	0.0279(11)
O8	$2i$	2.18	0.7618(5)	0.6817(3)	0.0042(4)	0.0140(7)
O9	$2i$	1.99	0.2877(4)	0.6619(3)	0.0065(4)	0.0140(7)
O10	$2i$	2.00	-0.2634(5)	0.9724(3)	-0.0443(4)	0.0166(8)
O11	$2i$	2.08	-0.1862(5)	0.7947(3)	-0.2161(4)	0.0170(8)
O12	$2i$	1.99	-0.6450(5)	0.8239(3)	-0.1736(4)	0.0146(7)

Таблица 4.3. Таблица длин связей в структуре $\text{Cd}_7\text{Cu}_2(\text{SeO}_3)_8\text{Br}_2$.

Cd1-O3	2.233(4)	Cu2-O5	1.989(3) ×2
Cd1-O1	2.273(3)	Cu2-O6	2.007(3) ×2
Cd1-O7	2.308(4)	Cu2-Br1	2.9030(7) ×2
Cd1-O8	2.313(4)		
Cd1-O12	2.407(3)	Se1-O1	1.663(4)
Cd1-O11	2.467(3)	Se1-O2	1.718(3)
Cd1-O9	2.548(4)	Se1-O3	1.722(3)
Cd1-O2	3.013(4)	Se1-O7	2.916(4)
		Se1-O4	2.947(4)
Cd2-O10	2.271(3)	Se1-O2	3.137(4)
Cd2-O9	2.288(3)		
Cd2-O10	2.307(3)	Se2-O4	1.676(3)
Cd2-O8	2.325(3)	Se2-O5	1.720(3)
Cd2-O12	2.403(4)	Se2-O6	1.739(3)
Cd2-O11	2.479(4)	Se2-O6	3.037(3)
Cd2-Br1	3.1092(9)	Se2-Br1	3.5024(8)
		Se2-O7	3.648(5)
Cd3-O9	2.270(3) ×2	Se2-Br1	3.7197(7)
Cd3-O1	2.314(4) ×2		
Cd3-O8	2.322(3) ×2	Se3-O7	1.635(4)
Cd3-O7	3.158(5) ×2	Se3-O8	1.724(3)
		Se3-O9	1.731(3)
Cd4-O11	2.243(3)	Se3-Br1	3.1828(7)
Cd4-O3	2.290(3)	Se3-Br1	3.6595(7)
Cd4-O5	2.314(3)		
Cd4-O6	2.324(3)	Se4-O10	1.703(4)
Cd4-O12	2.488(4)	Se4-O11	1.716(3)
Cd4-O2	2.506(3)	Se4-O12	1.717(3)
Cd4-O4	2.654(4)	Se4-Br1	3.2026(7)
		Se4-O6	3.329(4)
Cu1-O2	1.943(3) ×2	Se4-O10	3.349(4)
Cu1-O4	2.025(3) ×2		
Cu1-O3	2.360(3) ×2		

4.1.3. Кристаллическая структура $\text{Cd}_7\text{Cu}_2(\text{SeO}_3)_8\text{Br}_2$

Атомы кадмия в структуре $\text{Cd}_7\text{Cu}_2(\text{SeO}_3)_8\text{Br}_2$ занимают несколько кристаллографически независимых позиций с различной координацией, что согласуется с конфигурацией $\text{Cd } 4d^{10}$. Cd1 координируется восьмью атомами кислорода при длине связи $\leq 3 \text{ \AA}$. Координационное окружение Cd2 сильно асимметрично: шесть атомов кислорода находятся в одном координационном полушарии, а один анион брома - в другом (Рисунок 4.1). Координацию атома Cd3 можно описать как октаэдрическую, с образованием двух дополнительных длинных связей Cd3-O7 при $3.158(5) \text{ \AA}$. Cd4 образует неправильные многогранники Cd4O_7 , подобные тем, которые присутствуют в структуре моноклинного CdSeO_3 (Valkonen, 1994).

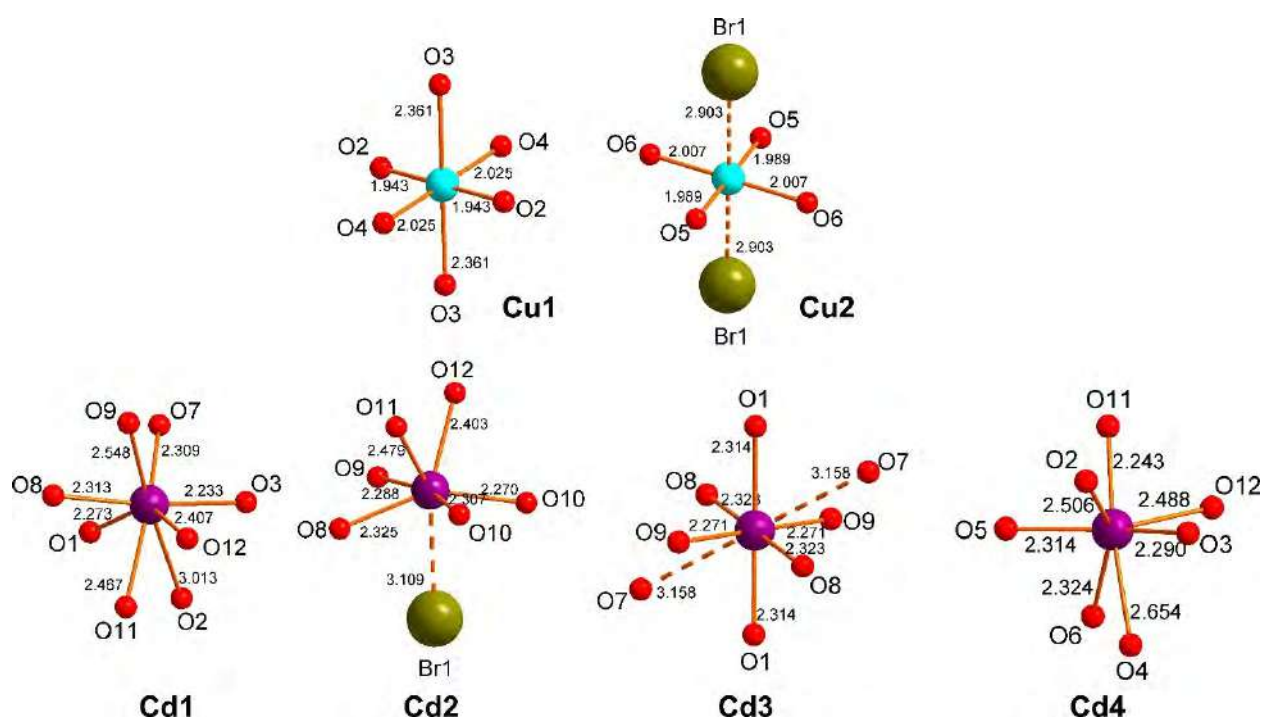


Рис. 4.1. Координационное окружение катионов металлов в структуре $\text{Cd}_7\text{Cu}_2(\text{SeO}_3)_8\text{Br}_2$

Каждый из четырех атомов Se образует три почти равные связи $\text{Se}^{4+}\text{-O}$ (таблица 4.3) в диапазоне $1.635(4) - 1.739(3) \text{ \AA}$ и занимает вершину пирамиды SeO_3 . Эта односторонняя пирамидальная конфигурация типична для катиона Se^{4+} .

Полиэдры CdO_n соединяются друг с другом, образуя зигзагообразные слои, как показано на рисунке 4.2. Все атомы кислорода являются принадлежат группам SeO_3 , формирующим слои. В слое имеются вакансии, каждая из которых соответствует удаленному атому кадмия. Роль вакансий, вероятно, заключается в снижении структурной деформации из-за сильной гофрированности слоя. Слои $[\text{Cd}_7(\text{SeO}_3)_8]^{2-}$ соединены между собой октаэдрами меди в пористый каркас $[\text{Cd}_7\text{Cu}_2(\text{SeO}_3)_8]^{2+}$ с каналами, вытянутыми вдоль оси a и занятыми анионами Br. Вдоль оси c образуются “пустые” каналы меньшего размера. Селенитные группы направлены навстречу

друг другу и аниону брома, что демонстрирует явление галофильности. Атомы Se3 и Se4 образуют относительно прочные связи Se-Br величиной ~ 0.1 в.и. каждая. В то время атом Se1 не образует связей с Br⁻ (таблица 4.3). Атом Se2 образует слабые связи Se2-Br1. Взаимодействия Se-Br, по-видимому, важны для стабилизации полученной структурной архитектуры Cd₇Cu₂(SeO₃)₈Br₂.

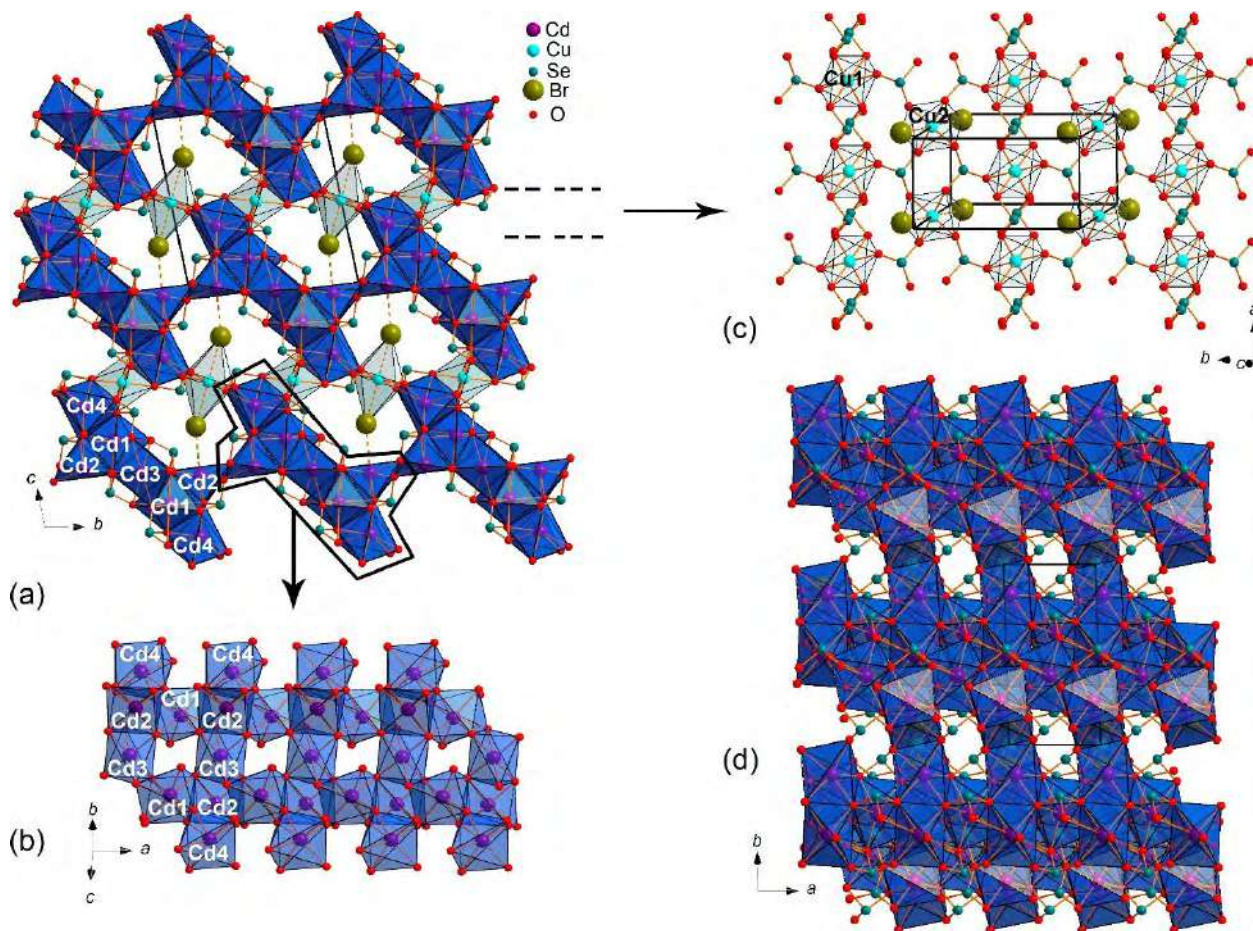


Рис. 4.2. Общая проекция кристаллической структуры Cd₇Cu₂(SeO₃)₈Br₂ вдоль оси *a* (а). Фрагмент слоя [Cd₇(SeO₃)₈]²⁻ (б). Порядок расположения октаэдров меди относительно групп SeO₃ (с). Общая проекция кристаллической структуры Cd₇Cu₂(SeO₃)₈Br₂ вдоль оси *c* (д).

Прототипом структуры Cd₇Cu₂(SeO₃)₈Br₂ является структура моноклинного CdSeO₃ (β-CdSeO₃) (Valkonen, 1994). Последний представляет собой трехмерный каркас, содержащий полости с аналогичной геометрией, выстланных неподделенными электронными парами катионов Se⁴⁺. Структура Cd₇Cu₂(SeO₃)₈Br₂ может быть получена из β-CdSeO₃ в соответствии со следующими последовательными преобразованиями (Рисунок 4.3): (1) включение атомов Br в полости каркаса β-CdSeO₃; (2) замена части катионов Cd²⁺ в структуре CdSeO₃ на катионы Cu²⁺, обладающие эффектом Яна-Теллера; (3) снижение симметрии до триклинной и сильное искажение координации кадмия для уменьшения напряжения, вызванного введением анионов Br⁻ и катионов Cu²⁺. Разнообразие условий координации Cd²⁺ в структуре Cd₇Cu₂(SeO₃)₈Br₂ очень велико. Замечены две координации, а именно Cd1O₈ и Cd4O₇, которые имеют сходство со

структурой β -CdSeO₃, и более симметричная Cd₃O₆, аналогичная структуре ромбического α -CdSeO₃.

Структуру Cd₇Cu₂(SeO₃)₈Br₂ можно описать в терминах "хозяин-гость". Основой является пористый каркас из кадмия и селенитных групп, который состоит из зигзагообразных слоев с большими порами. «Гостями» являются катионы двухвалентной меди и комплексы CuBr₂. Таким образом, формулу можно записать в виде [Cd₇(SeO₃)₈]{Cu₂Br₂}. Структуры "хозяин-гость" характерны для соединений, кристаллизующихся в результате реакций химического газового транспорта, CVT (Siidra *et al.*, 2018, 2023), и минералов, образующихся из газа в вулканических фумаролах (Siidra *et al.*, 2018).

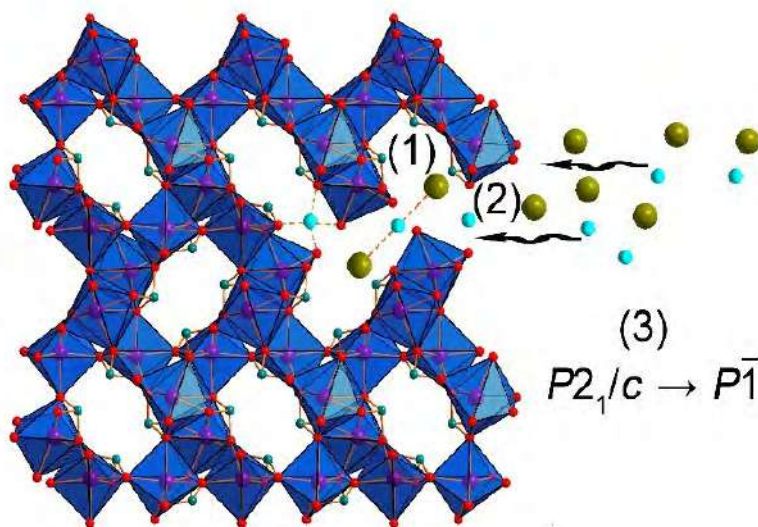


Рис. 4.3. Схема поэтапного превращения структуры β -CdSeO₃ (CdO₇ = синий, SeO₃ = зеленый) в Cd₇Cu₂(SeO₃)₈Br₂: (1) введение Br в пустоты β -CdSeO₃; (2) замещение части катионов Cd²⁺ в решетке β -CdSeO₃ на Ян-Теллеровские катионы Cu²⁺; (3) понижение симметрии до триклинной и сильное искажение координации кадмия из-за введения анионов Br⁻ и катионов Cu²⁺.

На сегодняшний день известны два селенит-галогенида кадмия и меди: CdCu₂(SeO₃)₂Cl₂ (Murtazoev *et al.*, 2021) и Cd₇Cu₂(SeO₃)₈Br₂ (настоящая работа). Атомы кадмия с непостоянным и гибким окружением в сочетании с группами SeO₃ приводят к образованию больших полостей и включению гостевых комплексов Cu-Br в структуре Cd₇Cu₂(SeO₃)₈Br₂. В схожей структуре CdCu₂(SeO₃)₂Cl₂ кадмий образует октаэдр CdO₂Cl₄, окруженный восьмью октаэдрами меди наподобие перовскита (Murtazoev *et al.*, 2021). Оба каркаса относятся к серии $xMSeO_3 \cdot yMX_2$. На сегодняшний день наиболее распространенными соотношениями $x:y$ являются 1:1, 2:1 и 4:1; соотношение 8:1 соблюдается впервые. Дальнейшие исследования и синтез галогенидов селенита кадмия методом вариации химического состава позволят значительно расширить возможности структурной химии Cd(II). Замена катиона Cd²⁺ магнитоактивным катионом металла, таким как Co²⁺, может привести к образованию соединений с необычными магнитными свойствами.

4.2. Кристаллохимические особенности селенит-диселенит-хлорида висмута

4.2.1. Синтез нового соединения

Сочетание в структуре катионов со стереохимически активной неподеленной электронной парой и галогена может привести к образованию низкоразмерных и пористых структур. В предыдущих главах описывались соединения меди и свинца. Однако помимо них стереохимической активностью могут обладать также соединения трехвалентного висмута. Введение магнитоактивных катионов в данном случае может привести к образованию магнитных подрешеток с нестандартной архитектурой (Becker *et al.*, 2007, Berdonosov *et al.*, 2018). Многие представители этой группы найдены в виде минералов (Krivovichev *et al.*, 2013, Kovrugin *et al.*, 2015b, 2016a,b), а синтетические подходы достаточно просты. Вариация методов синтеза позволяет добиться различных мотивов структур, как, например, слоистости и псевдослоистости для растворных методов и структур по типу «гость-хозяин» для газотранспортных. Тем не менее, несмотря на многочисленность, эти соединения изучены весьма выборочно. В частности, относительно подробно изучены соединения, содержащие катион Cu^{2+} , в сочетании с катионами непереходных металлов, например, щелочноземельных, висмута или свинца (Siidra *et al.*, 2018). К настоящему моменту известна структура минерала францисита $\text{BiCu}_3(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ (Pring *et al.*, 1990), а также несколько селенит-хлоридов висмута (Berdonosov *et al.*, 2000, Ibragimov *et al.*, 2002).

Кристаллы нового соединения были получены методом химического газового транспорта при взаимодействии гексахлорселенита цезия CsSeCl_6 и селенита висмута $\text{Bi}_2(\text{SeO}_3)_3$ в запаянных кварцевых ампулах. Исходные вещества смешали в мольном отношении 1:1, поместили в длинную кварцевую ампулу, которую отпаяли при остаточном давлении ~ 50 Па и установили в программируемую электропечь так, чтобы холодный конец выступал на 2-3 см из печи, и отожгли при 400°C в течение нескольких дней. В возгоне присутствовали отдельные бесцветные кристаллы.

4.2.2. Монокристалльный рентгеноструктурный эксперимент

Монокристалльный рентгеноструктурный анализ проводился на монокристалльном дифрактометре Rigaku XtaLAB Synergy-S, оборудованном детектором PhotonJet-S. Данные собраны с шириной фрейма $0,5^\circ$ и временем экспозиции в 10 секунд на каждый фрейм. Кристаллографические данные и параметры уточнения приведены в таблице 4.4, а межатомные расстояния – в таблице 4.5.

Таблица 4.4. Кристаллографические данные и параметры уточнения структуры $\text{Bi}_5(\text{Se}_2\text{O}_5)(\text{SeO}_3)_5\text{Cl}_3$

Сингония	Моноклиная
Пр.гр.	$P2_1/c$
a (Å)	12.4229(3)
b (Å)	8.1467(2)
c (Å)	23.7991(6)
β (°)	103.827(1)
V (Å ³)	2338.81(10)
Излучение (Å)	$\text{MoK}\alpha$, 0.71073
Общее число рефлексов	19823
Число независимых рефлексов $F > 4\sigma(F)$	5613
R_1	0.074
wR_2	0.199
Gof on F^2	1.04

Таблица 4.5. Межатомные расстояния в структуре $\text{Bi}_5(\text{Se}_2\text{O}_5)(\text{SeO}_3)_5\text{Cl}_3$

Bi1—O17	2.236 (13)	Bi5—O1	2.240 (13)
Bi1—O11	2.364 (12)	Bi5—O18 ^{vi}	2.361 (14)
Bi1—O12	2.447 (12)	Bi5—O15 ^{xi}	2.379 (14)
Bi1—O20 ⁱ	2.492 (12)	Bi5—O16 ^{vi}	2.505 (14)
Bi1—O4 ⁱⁱ	2.517 (12)	Bi5—O5	2.631 (13)
Bi1—O8	2.695 (14)	Bi5—O13	2.703 (13)
Bi1—Cl2	2.822 (5)	Bi5—O15	2.761 (14)
Bi1—Cl1	2.840 (5)	Bi5—Cl3	2.769 (5)

Bi2—O8 ⁱⁱ	2.268 (14)	Se1—O7	1.681 (12)
Bi2—O9	2.300 (14)	Se1—O10	1.702 (13)
Bi2—O4 ⁱⁱ	2.454 (13)	Se1—O14	1.797 (13)
Bi2—O19 ⁱⁱⁱ	2.455 (14)	Se2—O3	1.666 (14)
Bi2—O2 ^{iv}	2.495 (13)	Se2—O13	1.711 (12)
Bi2—O12	2.602 (12)	Se2—O5	1.727 (14)
Bi2—O18	2.637 (14)	Se2—C13	3.376 (5)
Bi2—C13 ^{iv}	2.979 (5)	Se3—O20	1.632 (14)
		Se3—O19	1.704 (14)
Bi3—O11	2.252 (12)	Se3—O14	1.840 (13)
Bi3—O5	2.323 (13)	Se3—C12	3.266 (5)
Bi3—O7	2.333 (13)	Se3—C11 ⁱ	3.560 (5)
Bi3—O3	2.377 (14)	Se4—O1	1.695 (12)
Bi3—O16 ^{vi}	2.426 (12)	Se4—O12	1.698 (12)
Bi3—C12	3.093 (5)	Se4—O11	1.759 (12)
Bi3—C11 ⁱ	3.130 (5)	Se4—C13 ^{iv}	3.051 (5)
Bi3—C12 ⁱ	3.331 (5)	Se5—O9	1.666 (13)
		Se5—O4	1.707 (13)
Bi4—O13 ^{vii}	2.237 (13)	Se5—O8	1.728 (13)
Bi4—O6	2.259 (14)	Se5—C11 ^{xii}	3.592 (5)
Bi4—O2 ^{vii}	2.460 (13)	Se6—O17	1.675 (13)
Bi4—O10	2.486 (13)	Se6—O16	1.719 (14)
Bi4—O3 ^{viii}	2.559 (13)	Se6—O18	1.727 (13)
Bi4—O19 ^{ix}	2.592 (13)	Se7—O15 ^{vii}	1.675 (15)
Bi4—O10 ^{ix}	2.649 (13)	Se7—O2 ^{vii}	1.712 (13)
Bi4—C11 ^x	3.057 (5)	Se7—O6	1.731 (14)
Bi4—O14 ^{ix}	3.083 (14)	Se7—C13	3.329 (5)

4.2.3. Кристаллическая структура $\text{Bi}_5(\text{Se}_2\text{O}_5)(\text{SeO}_3)_5\text{Cl}_3$

Структура $\text{Bi}_5(\text{Se}_2\text{O}_5)(\text{SeO}_3)_5\text{Cl}_3$ содержит 5 кристаллографически независимых позиций висмута, 7 позиций селена и 3 позиции хлора. (Рисунок 4.4) Все атомы висмута окружены несимметрично кислородом и галогеном. Атом Bi1 окружен 6 атомами кислорода на расстоянии 2.236 – 2.695 Å и 2 атомами хлора на примерно равных расстояниях порядка 2.8 Å. Координация атома Bi2 состоит из 7 атомов кислорода на расстоянии 2.299 – 2.637 Å и атомом хлора на расстоянии 2.979 Å. Атом Bi3 обладает координационной сферой из 4 кислорода на расстоянии 2.252 – 2.426 Å и 3 хлоров на расстоянии 3.093 – 3.331 Å. Атом Bi4 координирован 8 атомами кислорода на расстоянии 2.237 – 3.082 Å и 1 атомом хлора на расстоянии 3.057 Å. Атом Bi5 окружен 7 атомами кислорода на расстоянии 2.240 – 2.761 Å и атомом хлора на расстоянии 2.769 Å от центрального атома. Во всех случаях координации висмута атомы кислорода располагаются с одной полусферы окружения катиона, а атомы галогена – с другой.

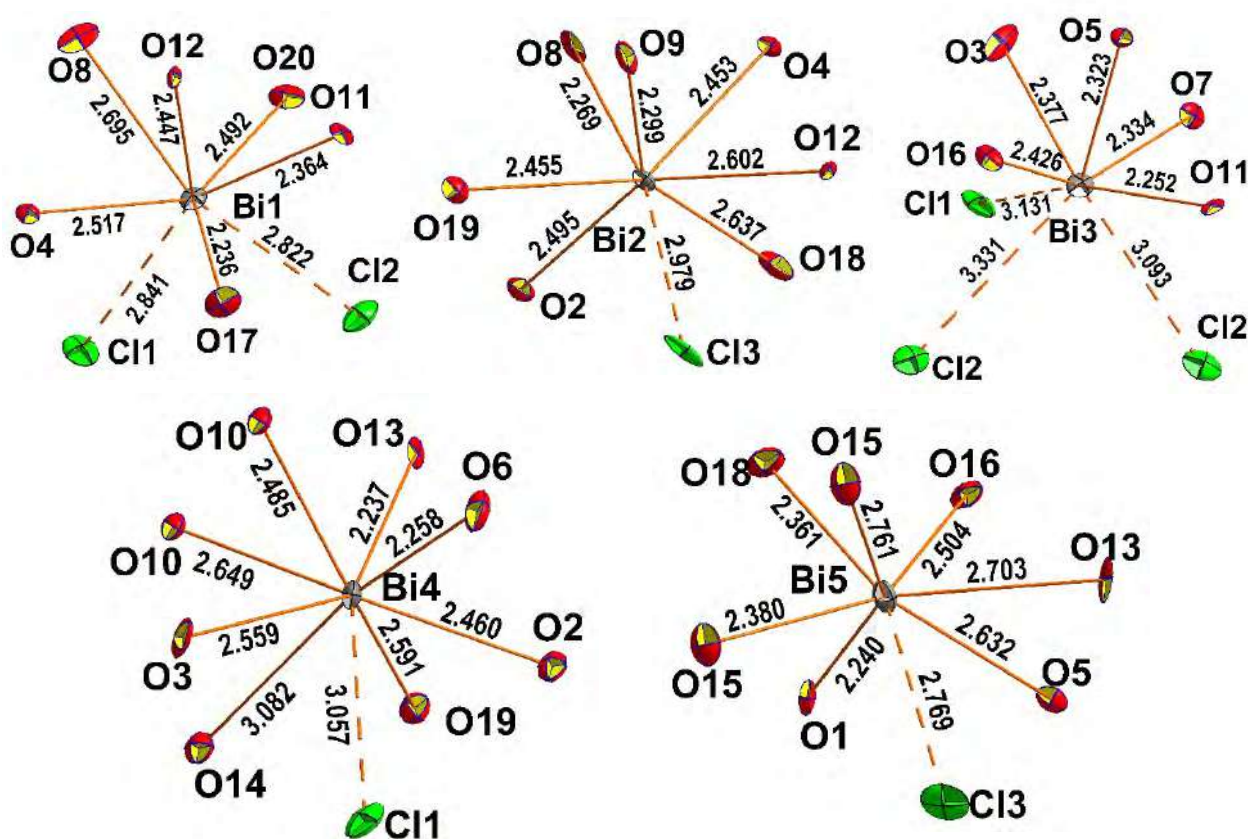


Рис. 4.4. Координационное окружение атомов висмута в структуре $\text{Bi}_5(\text{Se}_2\text{O}_5)(\text{SeO}_3)_5\text{Cl}_3$.

Среди пространственных форм кислородных анионов селена в данной структуре встречаются 2: SeO_3^{2-} и $\text{Se}_2\text{O}_5^{2-}$ (Рисунок 4.5). Атомы Se1 и Se3 образуют диселенит-анион. Помимо кислорода на стандартных расстояниях от селена в пределах 1.6 – 1.8 Å в координации селена участвуют атомы галогена ввиду галофильности неподеленной электронной пары селена.

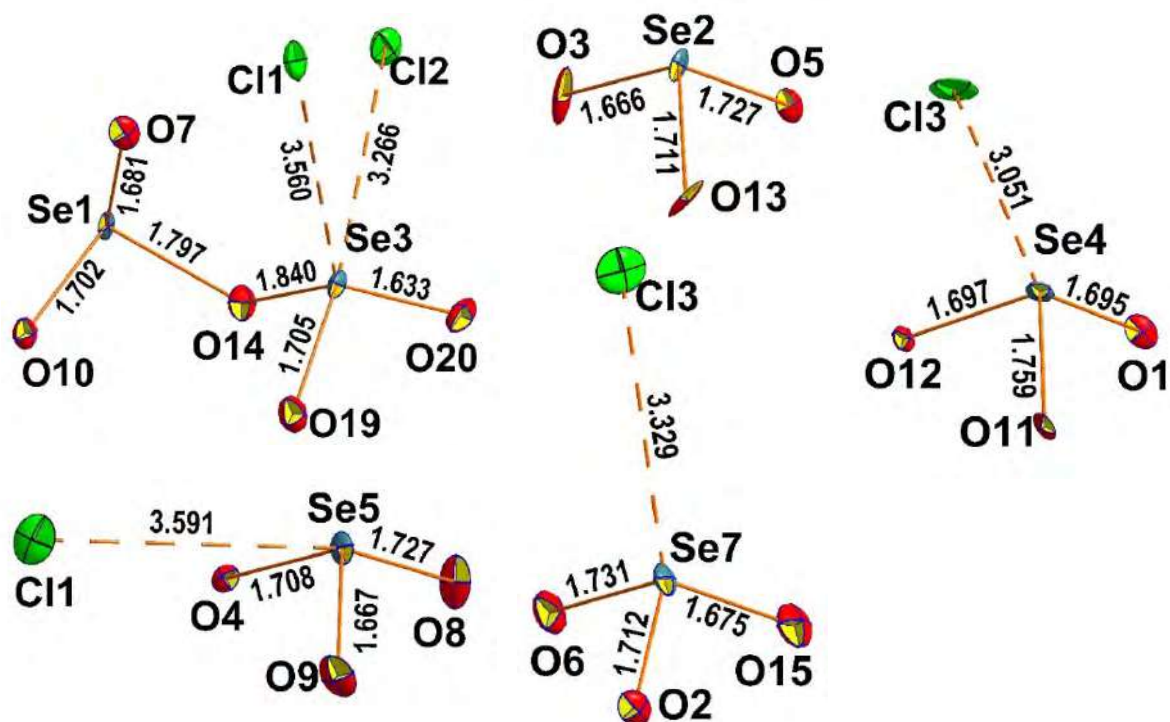


Рис. 4.5. Координационное окружение атомов селена в структуре $\text{Bi}_5(\text{Se}_2\text{O}_5)(\text{SeO}_3)_5\text{Cl}_3$.

Данный факт доказывается расчетами валентных усилий (Таблица 6 в Приложении) и данными из работы Krivovichev & Gorelova (2018). Все атомы селена, кроме Se1 и Se4 дополнительно включают в свое окружение хлор на удалении 3 – 3.6 Å. Связи располагаются со стороны неподеленной пары и не влияют на образование зонтичного ψ -тетраэдра SeO_3E , где E – неподеленная электронная пара.

Таким образом, селенитные группы и атомы висмута образуют псевдослоистую структуру (Рисунок 4.6). Из-за того, что селена в структуре больше, чем висмута, слой образуется с пустотами, заполненными неподеленными парами электронов. Группы $\text{Se}_4\text{O}_3\text{Cl}$, $\text{Se}_5\text{O}_3\text{Cl}$ и $\text{Se}_7\text{O}_3\text{Cl}$ являются «поверхностными», находящимися на границе между висмут-селенитным слоем и межслоевым пространством, заполненным галогеном. Группа Se_2O_3 – исключительно «внутренняя», координирует между собой атомы висмута и образует пустоты внутри слоя. А группа « $\text{Se}_1\text{O}_3\text{Se}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$ » в данном случае выполняет смешанную роль: атом Se1 находится целиком внутри слоя и выполняет ту же функцию, что и атом Se2, а атом Se3 находится в межслоевом пространстве, координирует 2 атома хлора и выполняет роль связующего.

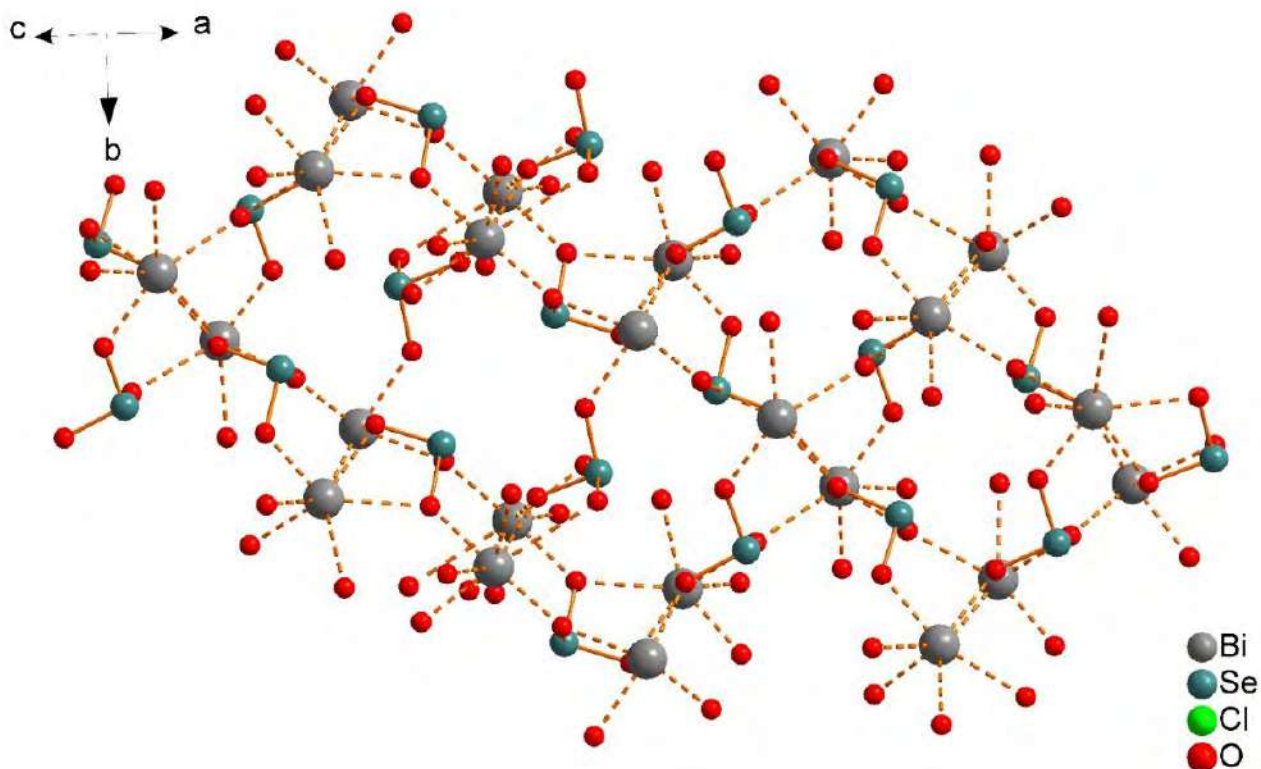


Рис. 4.6. Псевдолой $[\text{Bi}_5(\text{Se}_2\text{O}_5)(\text{SeO}_3)_5]^{3+}$ в структуре $\text{Bi}_5(\text{Se}_2\text{O}_5)(\text{SeO}_3)_5\text{Cl}_3$.

Таким образом, селенитные группы и атомы висмута образуют прочную структуру, сгруппированную в слой. Из-за того, что селена в структуре больше, чем висмута, слой образуется с пустотами, заполненными неподеленными парами электронов. Группы $\text{Se}_4\text{O}_3\text{Cl}$, $\text{Se}_5\text{O}_3\text{Cl}$ и $\text{Se}_7\text{O}_3\text{Cl}$ являются «поверхностными», находящимися на границе между висмут-селенитным слоем и межслоевым пространством, заполненным галогеном. Группа Se_2O_3 – исключительно «внутренняя», координирует между собой атомы висмута и образует пустоты внутри слоя. А диселенитная группа « $\text{Se}_1\text{O}_3\text{Se}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$ » в данном случае выполняет смешанную роль: атом Se1 находится целиком внутри слоя и выполняет ту же функцию, что и атом Se2, а атом Se3 находится в межслоевом пространстве, координирует 2 атома хлора и является связующим мостиком между слоями наподобие тетраэдра CuO_4X_2 , ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) в структуре синтетического смешанного хлоридно-бромидного аналога минерала саррабусита (Siidra *et al.*, 2023), соединяя структуру в каркас (Рисунок 4.7).

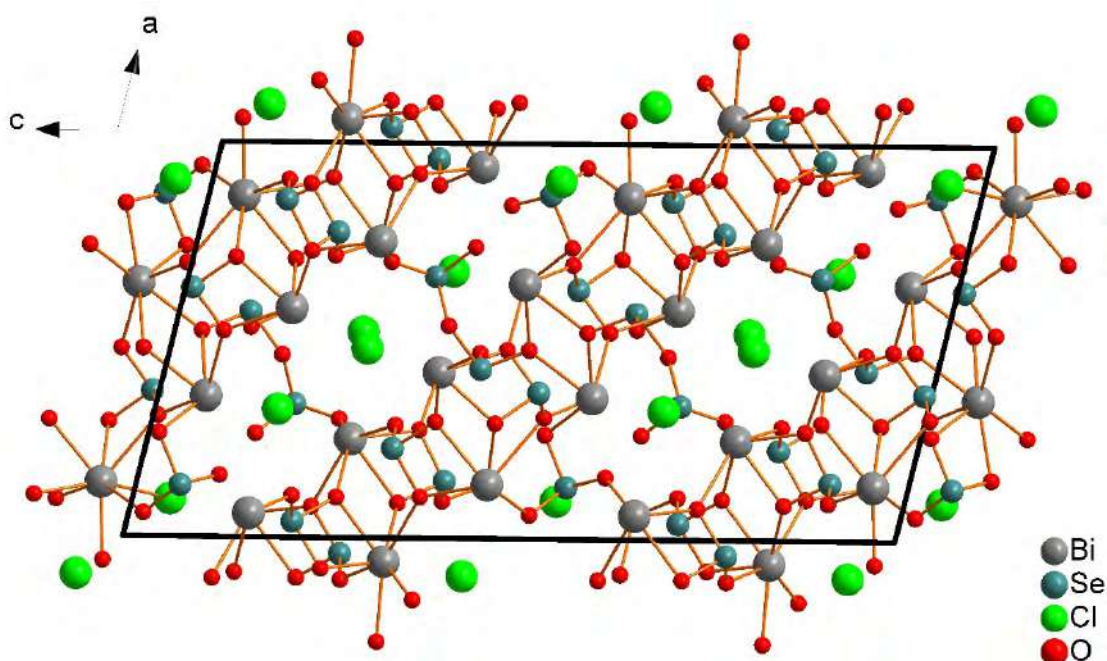


Рис. 4.7. Общая проекция структуры $\text{Bi}_5(\text{Se}_2\text{O}_5)(\text{SeO}_3)_5\text{Cl}_3$.

4.3. Кристаллохимические особенности новых соединений в системе Pb-Cu-SeO₃-Cl/Br

4.3.1. Синтез новых соединений

До недавнего времени селенит-бромиды меди и свинца, объединяющие в себе свойства неподеленной пары селена в сочетании с галогеном, меди, образующей октаэдрические комплексы с возможностью Ян-Теллеровского искажения, а также вариативной стереохимической активности свинца, описанными в предыдущих главах, являлись достаточно слабоизученным классом соединений. Работа (Siidra *et al.*, 2018) позволила увеличить количество представителей данного семейства с помощью синтеза новых соединений в запаянных под вакуумом кварцевых ампулах методом химической газотранспортной реакции. Было описано 9 новых соединений, большая часть из них принадлежали к новым структурным типам. В природе известно несколько селенит-хлоридных минералов, содержащих медь и свинец: прюиттит $\text{KPb}_{1.5}\text{Cu}_6\text{Zn}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}_{10}$ (Shuvalov *et al.*, 2013), аллохалкоселит $\text{Cu}^+\text{Cu}^{2+}_5\text{PbO}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_5$ (Krivovichev *et al.*, 2006), обнаруженные в fumarолах вулкана Толбачик, а также саррабусит $\text{Pb}_5\text{Cu}(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_4$ (Campostrini *et al.*, 1999, Gemmi M. *et al.*, 2012), найденный в зоне окисления свинцово-мышьяковых руд в Бакку-Лоцци. Однако ни одного селенит-бромиды свинца и меди в природных соединениях не обнаружено. Существует всего несколько минералов, в которых бром

является доминирующим компонентом (Karpenko *et al.*, 2022). Недавно было описано несколько бромидов: демихелеит-Br, BiSBr (Demartin *et al.*, 2008) фумарольного происхождения и ермаковит, $(\text{NH}_4)(\text{As}_2\text{O}_3)_2\text{Br}$ (Karpenko *et al.*, 2022), образованный в результате природного угольного пожара.

Интерес к подробному изучению селенитов меди является следствием, в частности, магнитных свойств, обнаруженных у большого числа представителей этого семейства (Zhang *et al.*, 2010, Verdonosov *et al.*, 2018, Badritdinov *et al.*, 2018). С точки зрения кристаллохимии отличие данных соединений состоит в том, что включение неполновалентных катионов, в том числе с ярко выраженным эффектом стереохимически активной неподеленной электронной пары, приводит к эффекту «химических ножниц» и разделению структуры на области с различными типами химической связи. Однако, получение однофазных поликристаллических образцов комплексных селенитов меди остается сложной задачей.

Синтез новых соединений проводился с использованием особо чистых реактивов фирмы Vekton. Для получения $\text{Pb}_5\text{Cu}^{+4}(\text{SeO}_3)_4\text{Br}_6$, $\text{Pb}_8\text{Cu}^{2+}(\text{SeO}_3)_4\text{Br}_{10}$ и $\text{Pb}_5\text{Cu}^{2+}(\text{SeO}_3)_4(\text{Br},\text{Cl})_4$ использовались кварцевые ампулы, запаянные под вакуумом. Синтез производился методом химических газотранспортных реакций из смеси реактивов PbSeO_3 , CuBr , CuBr_2 и CuCl_2 в мольном соотношении $\text{PbSeO}_3:\text{CuBr} = 1:1$ для $\text{Pb}_5\text{Cu}^{+4}(\text{SeO}_3)_4\text{Br}_6$, $\text{PbSeO}_3:\text{CuBr}_2 = 1:1$ для $\text{Pb}_8\text{Cu}^{2+}(\text{SeO}_3)_4\text{Br}_{10}$ и $\text{PbSeO}_3:\text{CuBr}_2:\text{CuCl}_2 = 2:1:1$ для $\text{Pb}_5\text{Cu}^{2+}(\text{SeO}_3)_4(\text{Br},\text{Cl})_4$. Реакционные сосуды представляли собой кварцевые трубки длиной 140 мм и внутренним диаметром 5 мм. Трубки помещались в печь с приоткрытой дверцей и выдерживались при 400°C в течение 2 недель. Таким образом создавался градиент температур порядка 50°C , способствующий переносу вещества из горячего конца трубки в холодный. Кристаллы новых соединений были обнаружены в холодных концах трубок (Siidra *et al.*, 2023).

Среди полученных соединений многие уже были описаны в работе (Siidra *et al.*, 2018). Кристаллы $\text{Pb}_5\text{Cu}^{+4}(\text{SeO}_3)_4\text{Br}_6$ имели светло-коричневый цвет, обусловленный наличием в структуре одновалентной меди, остальные были зеленого оттенка. Ввиду многофазности продукта и невозможности выделения объемного образца, иных исследований, помимо монокристалльных, не проводилось.

4.3.2. Монокристалльный рентгеноструктурный эксперимент

Монокристалльный рентгеноструктурный эксперимент производился при помощи дифрактометра Rigaku XtaLAB Synergy-S с на излучении $\text{MoK}\alpha$ с параметрами трубки 50кВ и 1мА. Данные собирались в области, большей половины сферы с шириной фрейма 0.5 по ω и выдержкой 20 секунд на каждый фрейм. Закрепление кристаллов производилось при помощи эпоксидной смолы на стуклянном волоске под оптическим микроскопом Leica с увеличением 4x. Кристаллические структуры решены прямыми методами программным пакетом SHELX (Sheldrick, 2015). При этом факторы достоверности R_1 составили 0.0242, 0.0270, 0.0264 для 1448, 1808, 1976 независимых рефлексов по $|F_o| \geq 4\sigma F$ для $\text{Pb}_5\text{Cu}^+_4(\text{SeO}_3)_4\text{Br}_6$, $\text{Pb}_8\text{Cu}^{2+}(\text{SeO}_3)_4\text{Br}_{10}$ и $\text{Pb}_5\text{Cu}^{2+}(\text{SeO}_3)_4(\text{Br},\text{Cl})_4$, соответственно. Параметры уточнения структур и кристаллографические данные приведены в таблице 4.6, межатомные расстояния – в таблицах 4.7 и 4.8. $\text{Pb}_5\text{Cu}^+_4(\text{SeO}_3)_4\text{Br}_6$ кристаллизуется в моноклинной сингонии, пространственная группа $C2/c$, $a = 24.590(6)\text{Å}$, $b = 5.5786(14)\text{Å}$, $c = 14.248(4)\text{Å}$, $\beta = 102.883(7)^\circ$, $V = 1905.3(9)\text{Å}^3$. $\text{Pb}_8\text{Cu}^{2+}(\text{SeO}_3)_4\text{Br}_{10}$ кристаллизуется в ромбической сингонии, пространственная группа $I222$, $a = 9.5893(5)\text{Å}$, $b = 12.4484(9)\text{Å}$, $c = 12.7927(6)\text{Å}$, $V = 1527.08(15)\text{Å}^3$. $\text{Pb}_5\text{Cu}^{2+}(\text{SeO}_3)_4(\text{Br},\text{Cl})_4$ кристаллизуется в моноклинной сингонии, пространственная группа $C2/m$, $a = 17.7248(14)\text{Å}$, $b = 5.5484(5)\text{Å}$, $c = 12.7010(10)\text{Å}$, $\beta = 103.398(2)^\circ$, $V = 1215.08(17)\text{Å}^3$. Параметры уточнения структур и кристаллографические данные приведены в таблице 4.6, межатомные расстояния – в таблице 4.9.

Таблица 4.6. Кристаллографические данные и параметры уточнения структур $\text{Pb}_5\text{Cu}^+_4(\text{SeO}_3)_4\text{Br}_6$, $\text{Pb}_8\text{Cu}^{2+}(\text{SeO}_3)_4\text{Br}_{10}$ and $\text{Pb}_5\text{Cu}^{2+}(\text{SeO}_3)_4(\text{Br},\text{Cl})_4$.

	$\text{Pb}_5\text{Cu}^+_4(\text{SeO}_3)_4\text{Br}_6$	$\text{Pb}_8\text{Cu}^{2+}(\text{SeO}_3)_4\text{Br}_{10}$	$\text{Pb}_5\text{Cu}^{2+}(\text{SeO}_3)_4(\text{Br},\text{Cl})_4$
Сингония	моноклинная	ромбическая	моноклинная
Пр.гр.	$C2/m$	$I222$	$C2/c$
a (Å)	17.7248(14)	9.5893(5)	24.590(6)
b (Å)	5.5484(5)	12.4484(9)	5.5786(14)
c (Å)	12.7010(10)	12.7927(6)	14.248(4)
β (°)	103.398(2)		102.883(7)
V (Å ³)	1215.08(17)	1527.08(15)	1905.3(9)
Излучение (Å)	$\text{MoK}\alpha$, 0.71073	$\text{MoK}\alpha$, 0.71073	$\text{MoK}\alpha$, 0.71073
Общее число рефлексов	3911	7859	9259

Число независимых рефлексов $F > 4\sigma(F)$	1448	1808	1976
R_1	0.024	0.027	0.026
wR_2	0.055	0.065	0.063
Gof on F^2	1.079	1.078	1.074

Таблица 4.7. Таблица длин связей(Å) в кристаллических структурах $Pb_5Cu^+_4(SeO_3)_4Br_6$.

$Pb_5Cu^+_4(SeO_3)_4Br_6$			
Pb1-O4	2.481(4) ×2	Cu2A...Cu2B	0.32(3)
Pb1-O2	2.532(5) ×2	Cu2A-Br1	2.416(11)
Pb1-Br2	3.3023(6) ×2	Cu2A-Br2	2.498(9)
Pb1-Br3	3.3954(10)	Cu2A-Br3	2.505(12)
Pb1-Br1	3.4085(11)	Cu2A-Br2	2.652(11)
		Cu2B-Br3	2.401(15)
Pb2-O1	2.433(7)	Cu2B-Br2	2.458(14)
Pb2-O2	2.663(4) ×2	Cu2B-Br1	2.479(18)
Pb2-O4	2.710(4) ×2	Cu2B-Br2	2.751(16)
Pb2-O3	2.897(2) ×2	Se1-O1	1.656(7)
		Se1-O2	1.717(5) ×2
Pb3-O3	2.557(6) ×2	Se1-Br2	3.5199(12)
Pb3-O2	2.666(5) ×4	Se1-Br3	3.6063(8) ×2
Pb3-O1	3.212(4) ×4	Se2-O3	1.699(7)
		Se2-O4	1.707(5) ×2
Cu1A...Cu1B	0.390(12)	Se2-Br2	3.6493(13)
Cu1A-Br3	2.414(6) ×2	Se2-Br1	3.7477(9) ×2
Cu1A-Br1	2.615(7) ×2		
Cu1B-Br1	2.322(7)		
Cu1B-Br1	2.623(5)		
Cu1B-Br3	2.414(6)		
Cu1B-Br3	2.731(7)		

Таблица 4.8. Таблица длин связей(Å) в кристаллических структурах $\text{Pb}_8\text{Cu}^{2+}(\text{SeO}_3)_4\text{Br}_{10}$.

$\text{Pb}_8\text{Cu}^{2+}(\text{SeO}_3)_4\text{Br}_{10}$			
Pb1-O2	2.422(10) ×2	Cu-O1	1.990(9) ×4
Pb1-Br1	3.1001(15) ×2	Cu-O2	2.967(11) ×4
Pb1-Br3	3.2906(16) ×2		
Pb1-Br3	3.4631(16) ×2	Se-O2	1.702(11)
		Se-O1	1.720(9)
Pb2-O3	2.562(10)	Se-O3	1.723(10)
Pb2-O2	2.573(11)	Se-Br1	3.2264(19)
Pb2-O3	2.608(10)	Se-Br1	3.3730(18)
Pb2-O3	2.641(10)	Se-Br3	3.449(2)
Pb2-O1	2.730(9)		
Pb2-Br3	3.2830(17)		
Pb2-Br1	3.3442(15)		
Pb2-Br2	3.3537(16)		
Pb2-Br1	3.4172(15)		
Pb3-O1	2.890(10) ×2		
Pb3-Br3	3.0231(14) ×2		
Pb3-Br2	3.0951(14) ×2		
Pb3-Br1	3.1587(14) ×2		

Таблица 4.9. Сравнительная таблица межатомных расстояний (Å) в структурах $\text{Pb}_5\text{Cu}^{2+}(\text{SeO}_3)_4(\text{Br},\text{Cl})_4$ и саррабусита, $\text{Pb}_5\text{Cu}(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_4$ (Gemmi *et al.* 2012).

	$\text{Pb}_5\text{Cu}^{2+}(\text{SeO}_3)_4(\text{Br},\text{Cl})_4$ данная работа	Саррабусит $\text{Pb}_5\text{Cu}(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_4$ Gemmi M. <i>et al.</i> 2012 Ручное уточнение	Саррабусит $\text{Pb}_5\text{Cu}(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_4$ Gemmi M. <i>et al.</i> 2012 Автоматическое уточнение
Pb1-O2	2.413(6)	2.47(5)	2.50(3)
Pb1-O6	2.441(6)	2.32(4)	2.38(3)
Pb1-O4	2.635(6)	2.96(4)	2.89(3)
Pb1-O3	2.732(6)	2.54(3)	2.54(3)
Pb1-O1	2.733(6)	2.77(4)	2.79(3)
Pb1-O5	2.891(6)	2.67(4)	2.85(3)
Pb1-X2	3.2424(17)	3.16(3)	3.122(19)

Pb1-X1	3.5321(12)	3.36(4)	3.42(3)
Pb2-O3	2.405(6)	2.48(4)	2.45(3)
Pb2-O3	2.662(6)	3.04(5)	2.75(3)
Pb2-O1	2.686(6)	2.48(4)	2.45(3)
Pb2-O1	2.766(6)	3.04(5)	2.75(3)
Pb2-X1	3.1396(12)	2.91(3)	2.980(17)
Pb2-X1	3.1591(12)	3.21(4)	3.14(2)
Pb2-X2	3.1961(18)	2.82(3)	3.27(2)
Pb2-X1	3.2280(12)	3.14(3)	3.134(17)
Pb3-O6	2.526(5) ×2	2.67(4)	2.52(3)
Pb3-O4	2.532(6) ×2	2.48(5)	2.49(3)
Pb3-O5	2.652(6) ×2	2.69(5)	2.69(3)
Pb3-O2	2.690(6) ×2	2.62(4)	2.52(3)
Cu-O5	1.952(5) ×2	2.16(4)	2.03(3)
Cu-O4	2.370(6) ×2	2.17(5)	2.17(3)
Cu-X2	2.4376(17) ×2	2.94(3)	2.48(2)
Se1-O6	1.686(5)	1.69(4)	1.74(3)
Se1-O1	1.706(6)	1.61(5)	1.68(3)
Se1-O3	1.741(6)	1.74(4)	1.80(3)
Se1-X1	3.4818(15)	-	-
Se1-X2	3.6323(19)	-	-
Se2-O2	1.681(6)	1.70(6)	1.82(3)
Se2-O4	1.709(6)	1.75(4)	1.71(3)
Se2-O5	1.735(5)	1.89(4)	1.88(3)
Se2-X2	3.2992(18)	-	-
Se2-X2	3.5361(18)	-	-

X1 = Br_{0.823(8)}Cl_{0.177(8)}; X2 = Br_{0.281(7)}Cl_{0.719(7)}.

4.3.3. Кристаллические структуры новых соединений

В кристаллической структуре $\text{Pb}_5\text{Cu}^+\text{(SeO}_3)_4\text{Br}_6$ имеются 2 симметрично-независимые позиции Se^{4+} , координируемые тремя атомами кислорода с образованием зонтичных групп SeO_3E (E – стереохимически активная неподеленная пара электронов $4s^2$). Атомы Pb^{2+} расположены в 3 симметрично-независимых позициях, каждый из которых координируется по-своему. Pb1 имеет искаженное тетрагонально-призматическое окружение, состоящее из 4 атомов кислорода селенитных групп и 4 атомов брома. Расстояния $\text{Pb1} - \text{O2}$ и $\text{Pb1} - \text{O4}$ близки и составляют 2.532 Å и 2.481 Å соответственно. Pb2 симметрично окружен 9 атомами кислорода с расстояниями $\text{Pb2} - \text{O1}$, $\text{Pb2} - \text{O2}$, $\text{Pb2} - \text{O3}$, $\text{Pb2} - \text{O4}$ равными 2,432, 2.663, 2.897 и 2.720 Å соответственно. При этом его координация девятивершинника может сводиться к искаженному октаэдру с расщепленными вершинами. Pb3 , в свою очередь, также симметрично окружен атомами кислорода, координационный полиэдр образуется путем наложения октаэдра и плоского квадрата. Октаэдр образован атомами O2 в экваториальных позициях на удалении 2,666 Å от центрального атома и O3 с расстоянием 2.556 Å, а плоский квадрат – атомами O1 с расстоянием $\text{Pb3} - \text{O1}$ равным 3.212 Å (см. рисунок 4.8) Атом Cu^+ при этом сильно разупорядочен, находится в тетраэдре CuBr_4 в 2 расщепленных позициях (см. таблицы 4.6, 4.7 и 4.8).

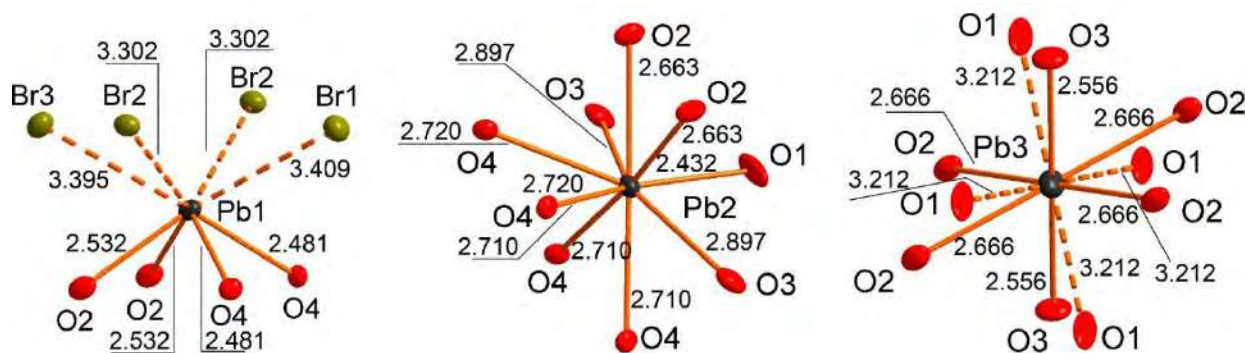


Рис. 4.8. Координационное окружение атомов Pb^{2+} и Cu^+ в структуре $\text{Pb}_5\text{Cu}^+\text{(SeO}_3)_4\text{Br}_6$

Соединение $\text{Pb}_5\text{Cu}^+\text{(SeO}_3)_4\text{Br}_6$ относится к новому структурному типу. селенитные группы и свинец за счет сильных ковалентных связей $\text{Pb} - \text{O}$ концентрируются в слой $\text{Pb}_5(\text{SeO}_3)_4^{2+}$. При этом в центре слоя находятся атомы Pb2 и Pb3 . Поверхность слоя выстилается селенитными группами, направленными в межслоевое пространство неподеленными электронными парами. Атомы Pb1 чередуются с селенитными группами, гофрируя поверхность слоя и создавая связывающий эффект в структуре, одновременно играя роль химических ножниц, разделяя структуру на 2 слоя. Подобные примеры разделения структурных частей с разной химической связью ранее наблюдались в нескольких системах оксогалогенидов элементов с неподеленной электронной парой (Becker *et al.*, 2003). Тетраэдры Cu^+ , соединенные по ребрам,

образуют уникальный бесконечный ионный слой $[\text{Cu}^+\text{Br}_6]^{2-}$, чередующийся с предыдущим. (см. рисунок 4.9)

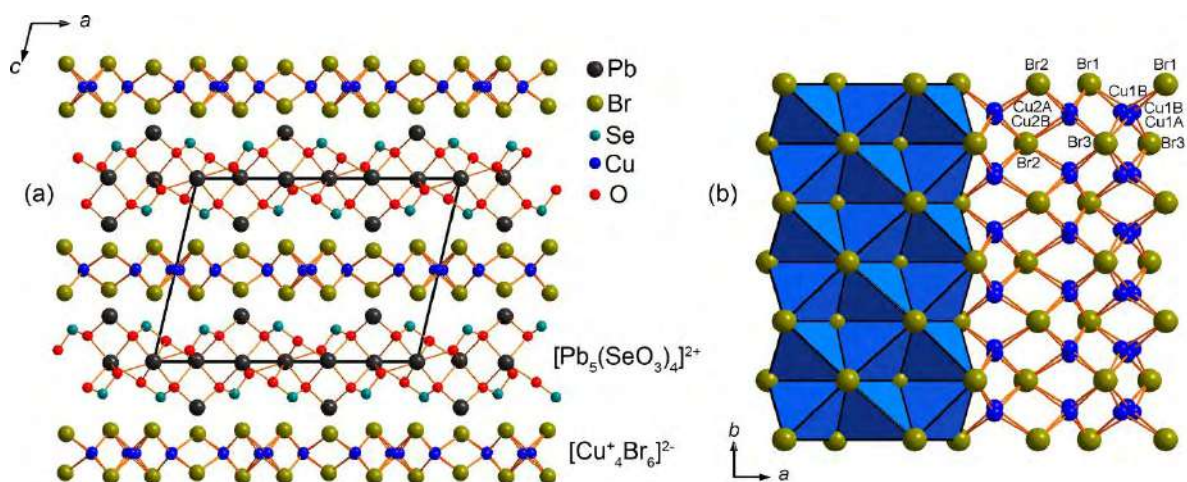


Рис. 4.9. Общая проекция кристаллической структуры $\text{Pb}_5\text{Cu}^+\text{(SeO}_3)_4\text{Br}_6$ (a). Слой $[\text{Cu}^+\text{Br}_6]^{2-}$ в структуре $\text{Pb}_5\text{Cu}^+\text{(SeO}_3)_4\text{Br}_6$ (b)

Кристаллическая структура $\text{Pb}_8\text{Cu}^{2+}\text{(SeO}_3)_4\text{Br}_{10}$ также содержит 3 симметрично-независимые позиции Pb^{2+} , 1 позицию Cu^{2+} и 1 позицию Se^{4+} . Ввиду большего соотношения Br/Pb координационное окружение свинца содержит большее количество галогена. Таким образом, атом $\text{Pb}1$ находится в искаженной тетрагонально-призматической координации и окружен 2 атомами $\text{O}2$ с расстоянием 2.422\AA и 6 атомами брома. Расстояние $\text{Pb}1 - \text{Br}1$ равняется 3.100\AA , а расстояние $\text{Pb}1 - \text{Br}3$ составляет 3.291\AA для одной пары атомов и 3.463 для другой. Окружение $\text{Pb}2$ несимметрично состоит из 3 атомов кислорода и 4 атомов брома, атомы кислорода расположены в одной полусфере, атомы галогена – в другой. Расстояние $\text{Pb}2 - \text{O}1$ составляет 2.730\AA , $\text{Pb}2 - \text{O}2 - 2.573\text{\AA}$, а расстояние $\text{Pb}2 - \text{O}3$ имеет 3 значения: 2.562 , 2.608 и 2.641\AA . Расстояние $\text{Pb}2 - \text{O}1$ также имеет 2 значение: 3.344\AA и 3.417\AA , $\text{Pb}2 - \text{Br}2$ равно 3.354\AA , а $\text{Pb}2 - \text{Br}3 - 3.283\text{\AA}$. Атом Cu^{2+} находится в одной кристаллографически-независимой позиции и обладает достаточно редким окружением. Его координационный полиэдр представлен октаэдром с расщепленными апикальными вершинами. Экваториальные расстояния $\text{Cu}1 - \text{O}1$ составляют 1.990\AA , а аксиальные $\text{Cu}1 - \text{O}2$ равны 2.967\AA . Такой редкий тип координации называют $[4 + 4]$ (Рисунок 4.10). Он наблюдался ранее в нескольких структурах фосфатов (Anderson *et al.*, 1981, Escobal *et al.*, 2006, Senga & Kawahara, 1980, Yakubovich *et al.*, 2008), а также были рассмотрены среди примеров координационных окружений двухвалентной меди в минералах и синтетических соединениях с группами TO_4 в работе (Siidra *et al.*, 2021).

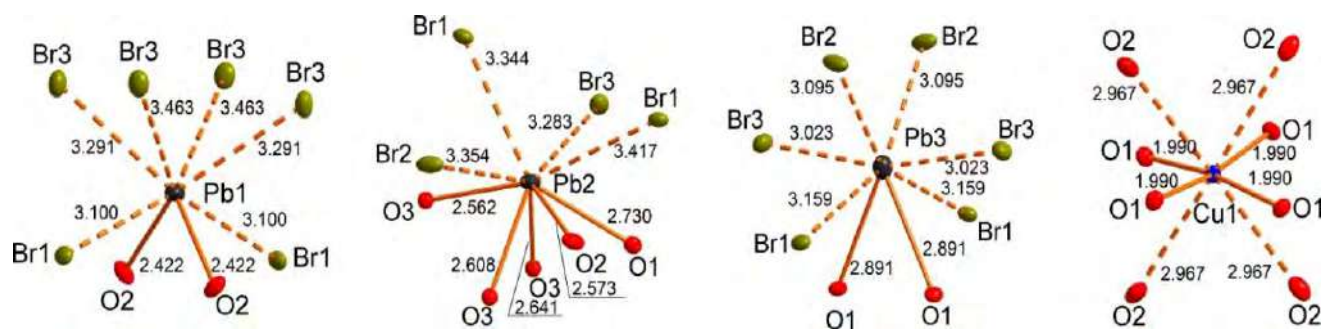


Рис. 4.10. Координационное окружение атомов Pb^{2+} и Cu^{2+} в структуре $Pb_8Cu^{2+}(SeO_3)_4Br_{10}$

Ввиду недостаточного насыщения координационной сферы свинца кислородами выделяются структурные единицы с сильной связью. Изолированные селенитные группы связаны друг с другом посредством контактов Pb - O. Таким образом структура вместо двумерной становится одномерной, слой сворачивается вокруг атома меди и образует трубку $[Pb_5Cu^{2+}_4(SeO_3)_4]^{6+}$ с катионом меди в центре, окруженную анионами брома и вытянутую вдоль оси *a*. При этом аналогично предыдущей структуре поверхность трубки выстилается селенитными группами, неподеленные электронные пары которых направлены в окружающее ионное пространство. Также на поверхности расположены атомы свинца, координация которых является смешанной (Рисунок 4.11).

Соединение $Pb_5Cu^{2+}(SeO_3)_4(Br,Cl)_4$, является смешанным хлоридно-бромидным синтетическим аналогом минерала саррабусита, (Gemmi *et al.*, 2012). В представленной выше работе кристаллическая структура саррабусита была определена методом электронной дифракционной томографии ввиду малого размера кристалла. Она также состоит из 3 симметрично-независимых атомов Pb^{2+} , одного атома Cu^{2+} и 2 атомов Se^{4+} . Координационное окружение Pb1 представляет собой восьмивершинник, который можно свести к тетрагональной пирамиде с расщепленными вершинами и содержит 6 атомов кислорода и 2 галогена. Расстояния Pb1 - O1, Pb1 - O2, Pb1 - O3, Pb1 - O3, Pb1 - O4, Pb1 - O5 и Pb1 - O6 равны 2.732 Å, 2.414 Å, 2.732 Å, 2.635 Å, 2.891 Å и 2.441 Å соответственно. Вершины, занятые галогеном, расположены обособленно на расстоянии 3.242 и 3.532. Окружение Pb2 является характерной для свинца искаженной тетрагональной призмой, состоящей из 4 атомов кислорода и 4 атомов галогена. Расстояния Pb2 - O варьируется в пределах 2.402 Å – 2.766 Å, а расстояния Pb - X – 3.140 Å – 3.228 Å. Координационное окружение атома Pb3 представляет собой тетраэдр, все вершины которого расщеплены симметрично, либо его можно рассматривать как тетрагональную антипризму. Он координируется 8 атомами кислорода на удалении 2.527 Å – 2.689 Å от центрального атома. Cu в данной структуре обладает уникальной координацией. Ян-Теллеровский катион, обычно вытянутый вдоль аксиального направления тетраэдра, в данной структуре сжат (1.952 Å против 2.370 Å и 2.438 Å).

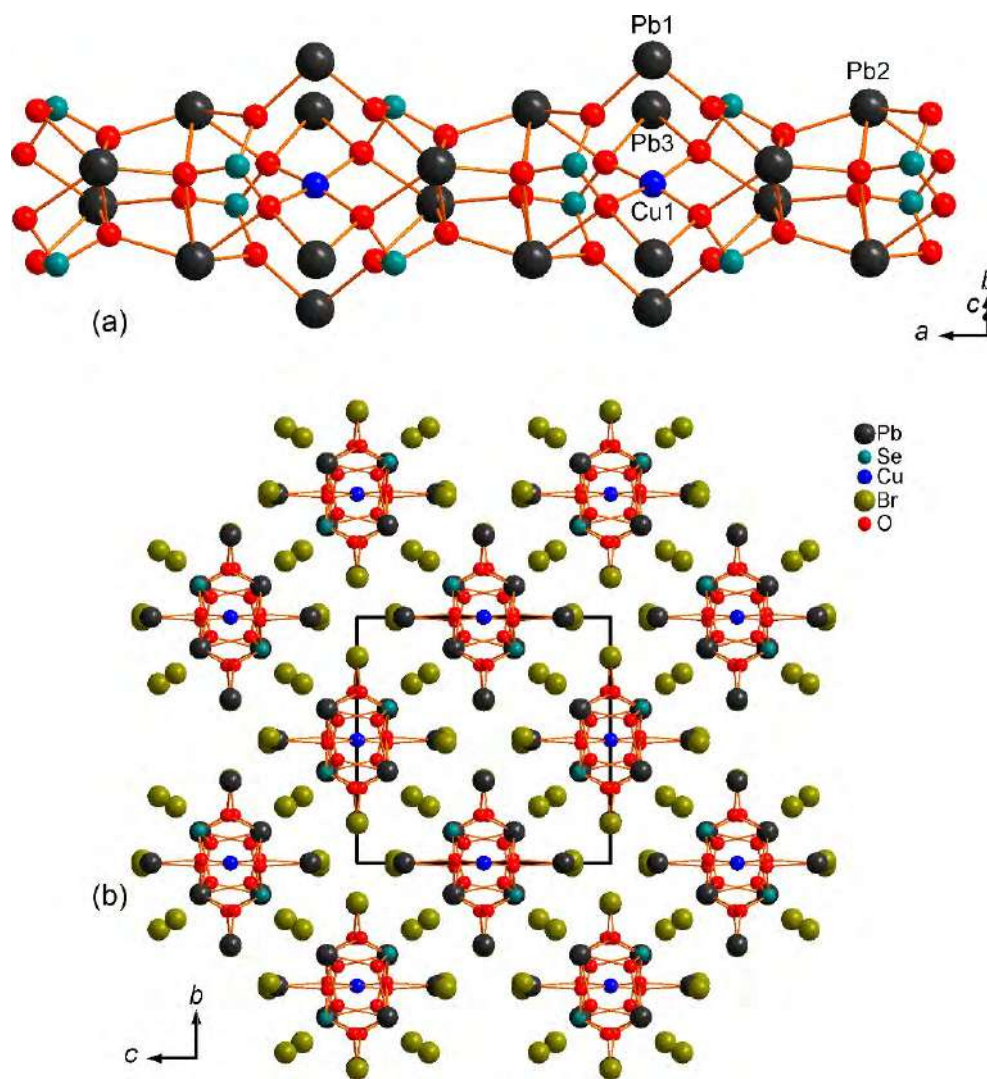


Рис. 4.11. Цепочка $[Pb_5Cu^{2+}_4(SeO_3)_4]^{6+}$ в структуре $Pb_8Cu^{2+}(SeO_3)_4Br_{10}$ (a). Общая проекция кристаллической структуры $Pb_8Cu^{2+}(SeO_3)_4Br_{10}$ (b).

Также необычным является распределение катионов по вершинам полиэдра. Как правило, экваториальные позиции занимает один тип атомов, чаще всего кислород, а аксиальные – другой, преимущественно галоген, образуя конфигурацию $[4 + 2]$. В случае синтезированного нами соединения галоген меняется местами с кислородом, переходя в экваториальную плоскость и образуя уникальную конфигурацию $[2 + 2 + 2]$. Схожий тип координации атома меди выявлен в структуре волбортита $Cu_3V_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ (Ginga *et al.*, 2021) и характеризуется сильным Ян-Теллеровским эффектом (Burns & Hawthorne, 1996). Позиции галогена X1 и X2 смешанно заселены атомами хлора и брома, при этом позиция X2 преимущественно занята атомами хлора ввиду малых расстояний до двух атомов свинца и меди (Рисунок 4.12).

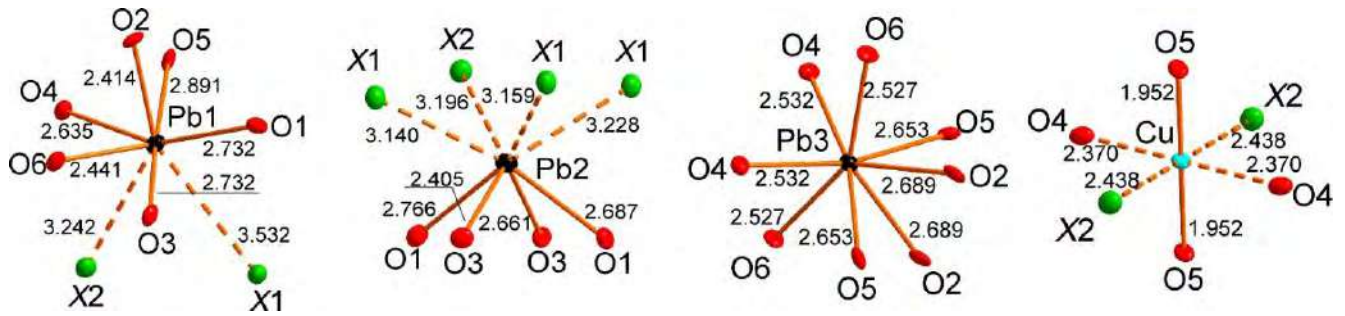


Рис. 4.12. Координационное окружение атомов Pb^{2+} и Cu^{2+} в структуре синтетического саррабусита $\text{Pb}_5\text{Cu}^{2+}(\text{SeO}_3)_4(\text{Br,Cl})_4$.

Это приводит к тому, что атомы свинца, окруженные селенитными группами, образуют группы $[\text{Pb}_5(\text{SeO}_3)_4]^{2+}$, которые соединяются в слой, где преобладают ковалентные связи, а неподеленные пары селена направлены $[\text{Pb}_8(\text{SeO}_3)_4]^{8+}$ по обе стороны слоя. В свою очередь свинец координируется атомами галогена, расположенными в межслоевом пространстве, связи в котором носят преимущественно ионный характер. Стоит также отметить атом меди, располагающийся также в межслоевом пространстве, но при этом координируемый кислородами селенитных групп и связывающий оба ковалентных слоя жестким мостиком (Рисунок. 4.13).

Данные, полученные нами в настоящей работе, показывают существенные различия с табличными данными в работе (Gemmi *et al.*, 2012, см. Таблица 4.8) по некоторым длинам связей и положениям атомов в структуре. Монокристалльный рентгенодифракционный анализ позволил уточнить координацию катионов и выявить некоторые особенности кристаллической структуры данного соединения. Координаты для уточнения были взяты из оригинальной работы (Gemmi *et al.*, 2012). Данные, полученные нами, имеют лучший фактор достоверности $R_1 = 0.026$ относительно фактора сходимости структуры минерала ($R \approx 0.30$) и таким образом дают возможность более точно рассмотреть координационное окружение некоторых элементов, в первую очередь меди, и считать структуру минерала решенной.

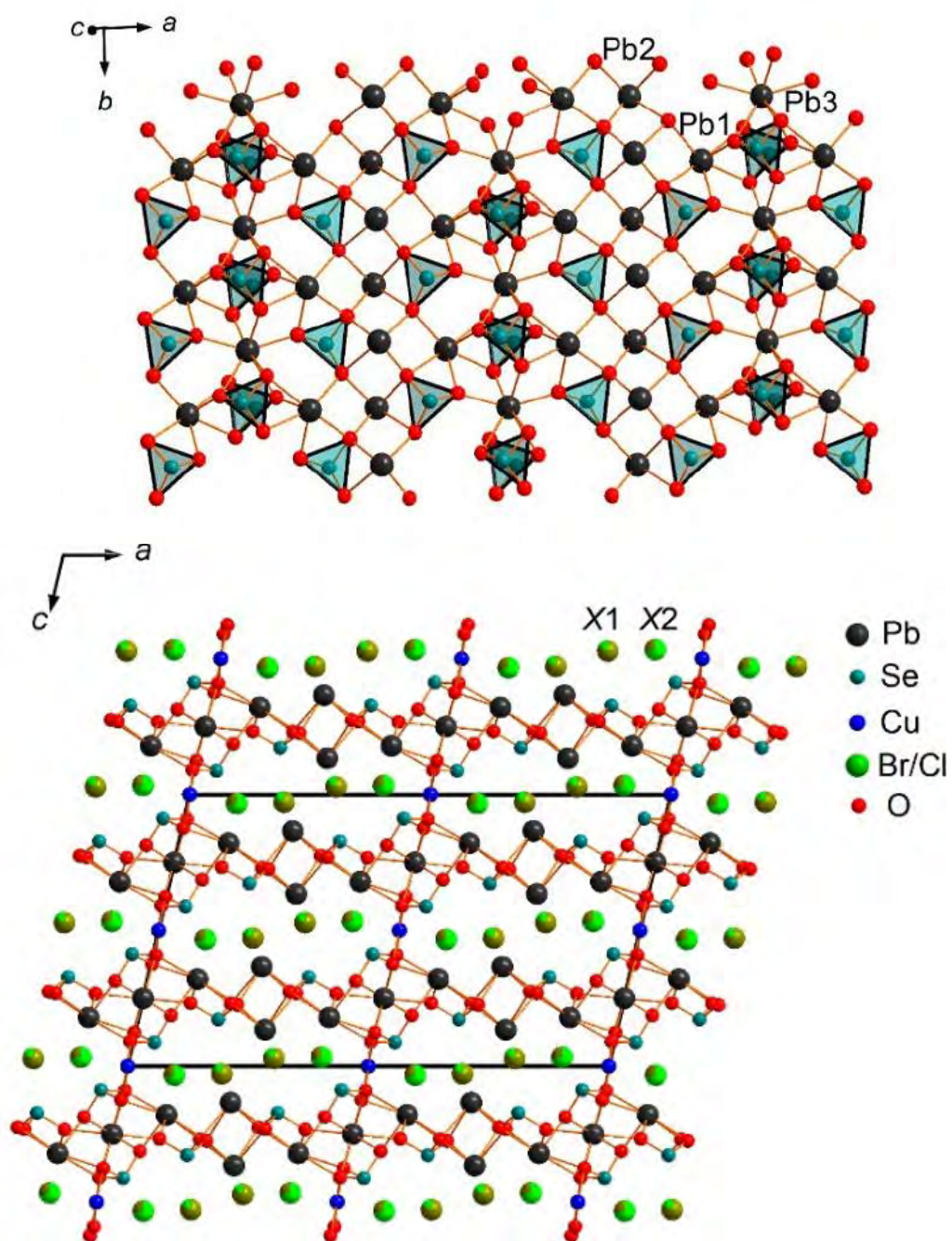


Рис. 4.13. Слой $[Pb_5(SeO_3)_4]^{2+}$ (сверху). Общая проекция кристаллической структуры синтетического саррабусита $Pb_5Cu^{2+}(SeO_3)_4(Br,Cl)_4$ (снизу).

Заключение

В результате вышеизложенных исследований, синтезировано 24 новых соединения с катионами Se^{4+} , из которых 1 является синтетическим аналогом минерала. Расшифрованы кристаллические структуры всех новых соединений и выявлены 12 новых структурных типов.

Семейство слоистых галогенид-гидроселенитов меди образует большее количество полиморфных модификаций, чем предполагалось изначально. Изучение полиморфных модификаций $\text{NaCl} \cdot \text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2$ позволило получить новый структурный тип с иной топологией слоя, что говорит о важности порядка расположения димеров гидроселенитных групп в слое относительно полиэдров двухвалентных металлов.

При замещении иона галогена на нитрат в единственном обнаруженном представителе семейства выявлено исчезновение центра инверсии и сворачивание слоев селенистой кислоты в каналы ввиду появления большого количества водородных связей, что позволяет нам спрогнозировать структуры новых членов семейства, а также других соединений со схожим составом. Полученные результаты представляют, как фундаментальный, так и практический интерес для дальнейшего исследования кристаллохимии, минералогии и структурной химии Se в низких степенях окисления

По результатам исследования семейства соединений $M^I\text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{SeO}_3$ ($M^I = \text{NH}_4, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, n = 1 - 3$) выявлено, что селенистая кислота может образовывать соли включения не только с галогенидами (Markovski *et al.*, 2020, Wang *et al.*, 2022) и селенатами (Baran, 1991), но и с некоторыми другими оксоанионами. Во всех этих случаях анионы служат в качестве компонентов-акцепторов водородных связей, что приводит к образованию катионных каркасов с анионным шаблоном. Этот паттерн можно рассматривать как “обратный” по сравнению с многочисленными семействами, содержащими анионные каркасы, образованные органическими соединениями или гидратированными катионами металлов, являющимися донорами водородных связей (см. обзор селенитов Rao *et al.*, 2006). Наши попытки получить аналогичные соединения с использованием фосфористой кислоты не увенчались успехом, несмотря на существенное сходство структур фосфитов и селенитов. Тем не менее, семейство молекулярных кристаллов на основе H_2SeO_3 представляет интерес в качестве материалов с интересными оптическими свойствами.

Семейство селенит-галогенидов двухвалентных металлов и органических катионов является логическим продолжением ряда селенит-галогенидов меди и щелочных металлов. Помимо стерических факторов (а именно размер органического катиона, превышающий размеры катионов щелочных металлов) и изучения систем водородных связей, органо-неорганические

соединения данного семейства интересны принципом построения структуры. Слой $M^{II}(HSeO_3)_2Cl_2]^{2-}$ наследует свою топологию от III полиморфа гидроселенит-хлорида меди и натрия, описанного в настоящей работе. Изменение органического катиона на более крупный (этилендиамин – пиперазин – метилпиперазин) позволяет не только «раздвигать» слои, но и смещать их относительно друг друга, что позволяет более тонко «настраивать» структурный дизайн. Успешный синтез соединений, не содержащих катионов двухвалентных металлов, а также их нитратных аналогов, позволяет провести структурные аналогии между семействами $MX \cdot Cu(HSeO_3)_2$ и $MX \cdot nH_2SeO_3$ (Charkin *et al.*, 2019; Markovski *et al.*, 2020b).

Полная структурная аналогия между соединениями $Pb_2(ReO_4)_2(SeO_3) \cdot 2H_2O$ и $Pb_2(ReO_4)_2(HPO_3) \cdot 2H_2O$ ранее отмечалась для пары безводного нитрат-селенита $Pb_2(NO_3)_2(SeO_3)$ (Meng *et al.*, 2015) и нитрат-фосфита $Pb_2(NO_3)_2(HPO_3)$ (Ouarsal *et al.*, 2009). Как отмечалось выше, почти неполярная связь P–H играет ту же структурную роль, что и неподеленная пара Se^{IV} , обеспечивая “одностороннюю” координацию аниона. Отметим, что такие замены $SeEO_3^{2-}/HPO_3^{2-}$ без изменения основного структурного мотива возможны не только в оксоосолях двухвалентного свинца с очень гибкой и адаптивной координацией Pb^{2+} , но также в соединениях железа и меди (Kovrugin *et al.* 2016).

Образование сложных полианионных структур, таких как Pb_2X_2Y ($X = ReO_4^-$, NO_3^- ; $Y = SeO_3^{2-}$, HPO_3^{2-}) непосредственно из водных растворов достаточно маловероятно, учитывая относительно низкую растворимость $PbSeO_3$ и $PbHPO_3$. Возможно, существует довольно тонкий баланс между прочностью двухатомной кислоты H_2Y и ее высокой растворимостью, и устойчивостью в водном растворе. Это может быть причиной того, что соответствующий сульфитный аналог $Pb_2(ReO_4)_2(SeO_3) \cdot 2H_2O$ и $Pb_2(ReO_4)_2(HPO_3) \cdot 2H_2O$ до сих пор не получен. Сернистая кислота нестабильна в водных растворах и разлагается на летучий SO_2 , труднорастворимый в кислых растворах; он также легко окисляется до SO_4^{2-} . Получение йодат-перренатов свинца также пока не увенчалось успехом. Тем не менее, можно предположить, что по крайней мере некоторые сульфитсодержащие, арсенитсодержащие и йодатсодержащие соединения могут быть получены в мягких гидротермальных условиях. Однако следует иметь в виду, что и сульфит, и арсенит проявляют таутомерию как с конфигурациями неподеленных пар, так и с конфигурациями водородных связей; кристаллохимия этих соединений может быть еще более необычной.

Методом химического газового транспорта получено 5 новых соединений, из которых 3 являются безводными селенит-галогенидами свинца и меди, обладающими низкоразмерной структурой. Данное явление обеспечивается влиянием стереохимически активных неподеленных пар на катионах Se^{4+} , которые во всех структурах ориентированы в сторону галогенидных анионов, что свидетельствует о галофильном характере взаимодействий. Два других соединения,

а именно $\text{Bi}_5(\text{Se}_2\text{O}_5)(\text{SeO}_3)_5\text{Cl}_3$ и $\text{Cd}_7\text{Cu}_2(\text{SeO}_3)_8\text{Br}_2$, принадлежат к типу «гость-хозяин», что характерно для соединений и минералов, образующихся из газа.

Получено 3 новых соединения в системе Cu–Pb–Se–O–Br/Cl. Метод химических газотранспортных реакций ранее был успешно применен для синтеза монокристаллов оксосолей меди, демонстрирующих интересные магнитные свойства (Han *et al.*, 2011, Siidra *et al.*, 2020, Ginga *et al.*, 2022). Одно из новых соединений, $\text{Pb}_5\text{Cu}^{2+}(\text{SeO}_3)_4(\text{Br,Cl})_4$, является аналогом минерала саррабусита. Уточнение этой кристаллической структуры с помощью рентгенодифракционного монокристалльного анализа позволило выявить тонкие структурные особенности минерала. Координация [2+2+2] атома меди встречена впервые. Синтез $\text{Pb}_5\text{Cu}^{2+}(\text{SeO}_3)_4(\text{Br,Cl})_4$ методом CVT показывает возможность образования саррабусита не только в зонах окисления (Camprostrini *et al.*, 1999), но и из газа в вулканических фумаролах. Пока не удалось получить чистый бромидный аналог саррабусита, что, возможно, связано со стабилизирующей ролью хлора в этой кристаллической структуре. Также следует принять во внимание то, что на сегодняшний день неизвестны хлоридные аналоги не только для двух новых бромидов, но и для большинства соединений, ранее описанных в системе Cu–Pb–Se–O–Br в работе Siidra *et al.* (2018). В таких соединениях общей особенностью является образование селенофильной субструктуры, которая заканчивается оболочкой неподеленной электронной пары, обращенной к бромидным комплексам, образуя таким образом поверхность галофильного слоя. Взаимодействия Se-X (X = Br, Cl) также, по-видимому, важны для стабилизации полученных структурных архитектур. Расстояния Se-Br в структурах новых соединений варьируют от 3.226(2) Å до 3.7477(9) Å. Важность взаимодействий Se^{4+} -Cl была недавно проанализирована Кривовичевым С.В. и Гореловой Л.А. (Krivovichev and Gorelova, 2018). Эти взаимодействия были классифицированы на два типа: взаимодействия с существенным ковалентным вкладом и взаимодействия электронных облаков. По-видимому, аналогичные взаимодействия имеют место и в семействе селенит-бромидов.

Также получено и охарактеризовано 2 новых соединения, полученных методом химических газотранспортных реакций: $\text{Bi}_5(\text{Se}_2\text{O}_5)(\text{SeO}_3)_5\text{Cl}_3$ и $\text{Cd}_7\text{Cu}_2(\text{SeO}_3)_8\text{Br}_2$. Первое является единственным полученным в настоящий момент смешанным селенит-диселенит-галогенидом висмута. Минералы изоструктурные этим соединениям могут быть обнаружены в фумаролах окислительного типа, как например, на вулкане Толбачик.

Список литературы

1. Almond P.M., Albrecht-Schmitt T.E. Hydrothermal syntheses, structures, and properties of the new uranyl selenites $\text{Ag}_2(\text{UO}_2)(\text{SeO}_3)_2$, $\text{M}[(\text{UO}_2)(\text{HSeO}_3)(\text{SeO}_3)]$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}$), and $\text{Pb}(\text{UO}_2)(\text{SeO}_3)_2$. // *Inorg. Chem.* – 2002. – Vol. 41. – P. 1177-1183.
2. Anderson J.B., Kostiner E., Ruzsala F.A. The crystal structure of $\text{Ca}_3\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_4$ // *J. Solid State Chem.* – 1981. – Vol. 39. – P. 29-34
3. Asai T., Kiriyaama R., Optical and magnetic studies of $\text{CuSeO}_3(\text{H}_2\text{O})_2$ based on the refined crystal structure. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* - 1973. – Vol. 46. – P. 2395.
4. Badrtdinov D.I., Kuznetsova E.S., Verchenko V.Y., Berdonosov P.S., Dolgikh V.A., Mazurenko V, Tsirlin A.A. Magnetism of coupled spin tetrahedra in ilinskite-type $\text{KCu}_5\text{O}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_3$. // *Sci Rep.* – 2018. - Vol. 8. – P. 2379
5. Baran J., Lis T., Marchewka M., Ratajczak H. Structure and polarized IR and Raman spectra of $\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ crystal. // *J. Mol. Struct.* – 1991. – Vol. 250. – P. 13-45.
6. Becker R, Johnsson M, Kremer R., Lemmens P. Crystal structure, magnetic properties and conductivity of $\text{CuSbTeO}_3\text{Cl}_2$. // *Solid State Sci.* – 2003. – Vol. 5. – P.1411-1416
7. Berdonosov P.S., Janson O., Olenov A.V., Krivovichev S.V., Rosner H., Dolgikh V.A., Tsirlin A.A. Crystal structures and variable magnetism of $\text{PbCu}_2(\text{XO}_3)_2\text{Cl}_2$ with $\text{X} = \text{Se}, \text{Te}$. *Dalton T.*- 2013. – Vol. 42. – P. 9547-9554.
8. Berdonosov P.S, Kuznetsova E.S., Dolgikh V.A. Transition metal selenite halides: a fascinating family of magnetic compounds. // *Crystals.* – 2018. Vol. 8. – P. 159
9. Berdonosov P.S., Stefanovich S.Yu., Dolgikh V.A. A new bismuth-selenium oxychloride, BiSeO_3Cl : crystal structure and dielectric and nonlinear optical properties. // *J. Solid State Chem.* – 2000. – Vol. 149. – P. 236-241.
10. Berger J. Infrared and Raman spectra of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{D}_2\text{O}$; and $\text{CuSeO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. // *J. Raman Spectrosc.* – 1976. – Vol. 5. – P. 103-114.
11. Brammer L. Developments in inorganic crystal engineering. // *Chem. Soc. Rev.* – 2004. – Vol. 33, - P. 476-489.
12. Brese N.E., O'Keeffe M. Bond-valence parameters for solids. // *Acta Crystallogr B.* – 1991. – Vol. 47. – P. 192-197
13. Bruker AXS. Topas V5.0. Karlsruhe, Germany. - 2014
14. Boldt K., Engelen B., Panthöfer M., Unterderweide K. Stereochemical Equivalence of P^{III} -Bonded Hydrogen Atoms and Se^{IV} Lone Electron Pairs in $\text{Sr}(\text{H}_2\text{PO}_3)_2$ and $\text{Sr}(\text{HSeO}_3)_2$. // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2000. – N. 2071-2075.

15. Burns P.C., Hawthorne F.C. Static and dynamic Jahn-Teller effects in Cu^{2+} oxysalt minerals. // *Can Mineral.* – 1996. – Vol. 34. – P. 1089-1105
16. Camprostrini I, Gramaccioli CM, Demartin F. Orlandiite, $\text{Pb}_3\text{Cl}_4(\text{SeO}_3)_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, a new mineral species, and an associated lead-copper selenite chloride from the Baccu Locci mine, Sardinia, Italy. // *Can Mineral.* – 1999. – Vol. 37. – P. 1493-1498
17. Chakraborty J., Ganguli N., Saha-Dasgupta T., Dasgupta I. of Te in the low-dimensional multiferroic material $\text{FeTe}_2\text{O}_5\text{Br}$. // *Phys. Rev. B.* – 2013. – Vol. 88. – P. 094409.
18. Charykova M. V., Krivovichev V. G. Mineral systems and the thermodynamics of selenites and selenates in the oxidation zone of sulfide ores - a review // *Miner. Petrol.* - 2017. - Vol. 111. - P. 121-134.
19. Charkin D.O., Grishaev V.Yu., Borisov A.S., Chachin P.A., Nazarchuk E.V., Siidra O.I. A nonpolar bond to hydrogen vs. lone pair: Incorporation of HPO_3^{2-} and SeEO_3^{2-} into a lead perrhenate framework. // *Solid State Sci.* – 2023c. – Vol. 318. – P. 123706.
20. Charkin, D.O.; Grishaev, V.Y.; Markovski, M.R.; Nekrasova, D.O.; Siidra, O.I. Influence of the alkali cation size on the Cu^{2+} coordination environments in $(\text{AX})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]$ ($\text{A} = \text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4, \text{Rb}, \text{Cs}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) layered copper hydrogen selenite halides. // *Z. Krist.-Cryst. Mat.* – 2019. – Vol. 234. – P. 739–747.
21. Charkin D.O., Grishaev V.Yu., Omelchenko T.A., Nazarchuk E.V., Stefanovich S.Yu., Siidra O.I. $\text{KNO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{SeO}_3$ and $\text{NaHSeO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{SeO}_3$: Two non-centrosymmetric co-crystals. // *Solid State Sci.* – 2023a. – Vol. 137. – P. 107116.
22. Charkin D.O., Borisov A.S., Plokhikh I.V., Stefanovich S.Yu., Zadoya A.I., Zaloga A.N., Semenova T.F., Siidra O.I. $\text{Pb}_6\text{O}_5(\text{NO}_3)_2$: A nonlinear optical oxynitrate structurally based on lead oxide framework. // *Inorg. Chem.* – 2020. – Vol. 59. – P. 3523-03526.
23. Charkin D.O., Nazarchuk E.V., Dmitriev D.N., Grishaev V.Yu., Omelchenko T.A., Spiridonova D.V., Siidra O.I. Protonated organic diamines as templates for layered and microporous structures: synthesis, crystal chemistry, and structural trends among the compounds formed in aqueous systems transition metal halide or nitrate-diamine-selenious acid. // *Int. J. Mol. Sci.* – 2023b. - Vol. 24. – P. 14202.
24. Charkin D.O., Volkov S.N., Dolgikh V.A., Aksenov S.M. Potassium rare-earth tellurite chlorides: a new branch from the old root. // *Solid State Sci.* – 2022. – Vol. 129. – P. 106895.
25. Chilas G.I., Lalioti N., Vaimakis T., Kubicki M., Kabanos N. Hydrothermal syntheses, crystal structures and physicochemical properties of 2-D and 3-D inorganic coordination cobalt(II)-sulfite polymers. // *Dalton T.* – 2010. – Vol. 39. – P. 8296-8305.

26. Chisholm C.R.I., Haile S.M. Structure and thermal behavior of the new superprotonic conductor $\text{Cs}_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$. // *Acta Crystallogr.* – 1999. – B. 55. – P. 937-946.
27. Chomniplan S., Tellgren R., Liminga R. The structure of paraelectric $\text{NaH}_3(\text{SeO}_3)_2$. // *Acta Crystallogr.* – 1977. – B. 33. – P. 2108-2112
28. Colodero R.M.P., Olivera-Pastor P., Cabeza A., Bazaga-García M. Properties and applications of metal phosphates and pyrophosphates as proton conductors. // *Mater.* – 2022. – Vol. 15. – P. 1292.
29. Dai Z., Chen Y.-G., Guo Y., Wang F., Yang Y.-Y., Zhang X.-M. $\text{Sr}_2\text{Pb}(\text{BeB}_5\text{O}_{10})(\text{BO}_3)$: An excellent ultraviolet nonlinear-optical beryllium borate by the Pb-modified construction of a conjugated system and lone-pair effect. // *Inorg. Chem.* – 2021. – Vol. 60. – P. 11214–11221.
30. Demartin F, Gramaccioli CM, Campostrini I, Orlandi P. Demicheleite, BiSBr , a new mineral from La Fossa crater, Vulcano, Aeolian Islands, Italy. // *Am Mineral.* – 2008. – Vol. 93. – P. 1603-1607
31. Dolomanov, O.V.; Bourhis, L.J.; Gildea, R.J.; Howard, J.A.K.; Puschmann, H. OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program. // *J. Appl. Crystallogr.* – 2009. – Vol. 42. – P. 339–341.
32. Effenberger H. $\text{PbCu}_3(\text{OH})(\text{NO}_3)(\text{SeO}_3)_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Pb}_2\text{Cu}_3\text{O}_2(\text{NO}_3)_2(\text{SeO}_3)_2$: Synthesis and crystal structure. // *Monatsh. Chem.* – 1986. – Vol. 117. – P. 1099-1106.
33. Effenberger H., Miletich R., Pertlik F. Structure of dilead(II) hydrogenarsenate(III) dichloride. // *Acta Crystallogr.* - 1990. – Vol. 46. – P. 541-543.
34. Escobal J, Pizarro JL, Mesa JL, Larranaga A, Fernandez JR, Arriortua MI, Rojo T Neutron diffraction, specific heat and magnetic susceptibility of $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$. // *J. Solid State Chem.* – 2006. – Vol. 179. – P. 3052-3058
35. Farrugia, L.J. WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography. // *J. Appl. Crystallogr.* – 1999. – Vol. 32. – P. 837–838.
36. Feng, M.-L., Prosvirin, A.V., Mao, J.-G., Dunbar, K.R. Syntheses, structural studies, and magnetic properties of divalent Cu and Co selenites with organic constituents. // *Chem. Eur. J.* – 2006. – N. 8312-8323.
37. Fischer R., Zemann J., Leutwein F. Selenium. In Handbook of Geochemistry (Edited by Wedepohl K. H.). // *Springer, New York.* - 1978. - Vol. 2(3). - P. 34-34.
38. Furberg S, Landmark S. The crystal structure of phosphorous acid. // *Acta Chem. Scand.* – 1957. – Vol. 11. – P. 1505-1511.
39. Gagné O.C., Hawthorne F.C. Comprehensive derivation of bond-valence parameters for ion pairs involving oxygen. // *Acta Crystallogr.* – 2015. – Vol. 71. – P. 562-578.

40. Gemmi M., Campostrini I., Demartin F., Gorelik T.E., Gramaccioli C.M. Structure of the new mineral sarrabusite, $Pb_5CuCl_4(SeO_3)_4$, solved by manual electron-diffraction tomography. // *Acta Crystallogr B.* – 2012. – Vol. 68. – P. 15-23.
41. Ginga V.A., Siidra O.I., Ugolkov V.L., Bubnova R.S. Refinement of the crystal structure and features of the thermal behavior of volborthite $Cu_3V_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ from the Tyuya-Muyun deposit, Kyrgyzstan. // *Zapiski Rossiyskogo Mineralogicheskogo Obshchestva.* – 2021. – Vol. 150. – P. 115-133 (In Russian)
42. Ginga V.A., Siidra O.I., Breitner F., Jesche A., Tsirlin A.A. Chemical vapor transport synthesis of $Cu(VO)_2(AsO_4)_2$ with two distinct spin-1/2 magnetic ions. // *Inorg. Chem.* – 2022. – Vol. 61. – P. 16539-16548
43. Goerigk F.C., Schander S., Ben Hamida M., Kang D.-H., Ledderboge F., Wickleder M.S., Schleid T. Die monoklinen Seltenerdmetall(III)-Chlorid-Oxidoarsenate(III) mit der Zusammensetzung $SE_5Cl_3[AsO_3]_4$ ($SE=La-Nd, Sm$). // *Z. Naturforsch. B.* – 2019. – Vol. 74. – P. 497-506.
44. Gospodinov G., Barkov D. A study of the system $CdO-SeO_2-H_2O$ et 25 and 100°C. // *J. Therm. Anal. Cal.* – 2002. – Vol. 70. – P. 615-620.
45. Grishaev, V.Y.; Siidra, O.I.; Markovski, M.R.; Charkin, D.O.; Omelchenko, T.A.; Nazarchuk, E.V. Synthesis and crystal structure of two novel polymorphs of $(NaCl)[Cu(HSeO_3)_2]$: A further contribution to the family of layered copper hydrogen selenites. // *Z. Krist.-Cryst. Mater.* – 2023. – Vol. 238. – P. 177–185.
46. Grundmann G., Förster H.-J. Origin of the El Dragón Selenium Mineralization, Quijarro Province, Potosí, Bolivia // *Miner.* - 2017. - Vol. 7(5). - P. 68
47. Halasyamani P.S., Poeppelmeier K.R. Noncentrosymmetric oxides. // *Chem. Mater.* - 1998. - Vol. 10. - P. 2753-2769.
48. Handlovic M. The crystal structure of $CuHPO_3 \cdot 2H_2O$. // *Acta Crystallogr. B.* – 1969. – Vol. 25. – P. 227-231.
49. Han T.H., Helton J.S., Chu S., Prodi A., Singh D.K., Mazzoli C., Müller P., Nocera D.G., Lee Y.S. Synthesis and characterization of single crystals of the spin-1/2 kagome-lattice antiferromagnets $Zn_xCu_{4-x}(OH)_6Cl_2$. // *Phys Rev.* – 2011. - Vol. 83. – P. 100402
50. He F., Wang Q., Hu C., He W., Luo X., Huang L., Gao D., Bi X., Wang X., Zou G. Centrosymmetric $(NH_4)_2SbCl(SO_4)_2$ and non-centrosymmetric $(NH_4)SbCl_2(SO_4)$: synergistic effect of hydrogen-bonding interactions and lone-pair cations on the framework structures and macroscopic centricities. // *Cryst. Growth Des.* – 2018. – Vol. 18. – P. 6239–6247.

51. Hiltunen L., Hölsä J., Mička Z. Crystal structure, thermal behavior, and infrared absorption spectrum of cesium hydrogen selenite – selenious acid (1/2) $\text{CsHSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{SeO}_3$. // *J. Solid State Chem.* – 1987. – Vol. 68. – P. 397-313.
52. Hoffmann J. E. Recovering selenium and tellurium from copper refinery slimes // *J. Miner.* - 1989. - Vol. 41(7). - P. 33-38.
53. Ibragimov S.A., Berdonosov P.S., Dolgikh V.A., Huong, D.Q., Oppermann, H. Crystal structure and SHG characterization of $\gamma\text{-BiSeO}_3\text{Cl}$ // *Inorg. Mat.* – 2002. – Vol. 38 (12). - P. 1291-1296
54. Jahn H.A., Teller E. Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states. // *Proc. R. Soc. London, Ser.* – 1937. – Vol. A161. – P. 220.
55. Jiang H.-G., Mao J.-G. Syntheses, crystal structures and optical properties of the first strontium selenium(IV) and tellurium(IV) oxychlorides: $\text{Sr}_3(\text{SeO}_3)(\text{Se}_2\text{O}_5)\text{Cl}_2$ and $\text{Sr}_4(\text{Te}_3\text{O}_8)\text{Cl}_4$. // *J. Solid State Chem.* – 2008. – V. 181. – P. 345–354.
56. Johnson R.A., Rogers M.T., Leroi G.E. Vibrational spectra of ammonium and other scheelite-type perhenates. // *J. Chem. Phys.* – 1972. – Vol. 56. – P. 789–792.
57. Jo V., Kim M.K., Lee D.W., Shim I.-W., Ok K.M. Lone pairs as chemical scissors in new antimony oxychlorides, $\text{Sb}_2\text{ZnO}_3\text{Cl}_2$ and $\text{Sb}_{16}\text{Cd}_8\text{O}_{25}\text{Cl}_{14}$. // *Inorg. Chem.* – 2010. – Vol. 49. – P. 2990–2995.
58. Jones, P.G.; Schwartzmann, E.; Sheldrick, G.M.; Timpe, H. Preparation and crystal structure of di-gold(III)bis(selenite) diselenite, $\text{Au}_2(\text{SeO}_3)_2(\text{Se}_2\text{O}_5)$. // *Z. Naturforsch.* – 1981. – Vol. 36. – P. 1050–1052.
59. Karpenko V.Yu., Pautov L.P., Siidra O.I., Mirakov M., Zaitsev A.N., Plechov P.Yu., Makhmadsharif S. Ermakovite $(\text{NH}_4)(\text{As}_2\text{O}_3)_2\text{Br}$, a new exhalative arsenite bromide mineral from the Fan-Yagnob coal deposit, Tajikistan. // *Mineral. Mag.* – 2022. – Vol. 87 (1). – P. 67-78.
60. Krivovichev S.V., Gorelova L.A. Se-Cl interactions in selenite chlorides: a theoretical study. // *Crystals* – 2018. – Vol. 8. – P. 193.
61. Krivovichev S. V., Filatov S. K., Burns P. C., Vergasova L. P. The crystal structure of allochalcocelite, $\text{Cu}^+\text{Cu}_5^{2+}\text{PbO}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_5$, a mineral with well-defined Cu^+ and Cu^{2+} positions // *Can. Mineral.* - 2006. - Vol. 44. - P. 507-514.
62. Krivovichev S. V., Filatov S. K., Semenova T. F., Rozhdestvenskaya I. V. Crystal chemistry of inorganic compounds based on chains of oxocentered tetrahedra. I. Crystal structure of chloromenite, $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_6$ // *Z. Krist. – Cryst. Mater.* - 1998. - Vol. 213. - P. 645-649.

63. Krivovichev S.V., Filatov S.K., Vergasova L.P. The crystal structure of ilinskite, $\text{NaCu}_5\text{O}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_3$, and review of mixed-ligand CuO_mCl_n coordination geometries in minerals and inorganic compounds. // *Miner Petrol.* – 2013. – Vol. 107. – P. 235-242
64. Krivovichev V. G., Charykova M. V., Vishnevsky A. V. The thermodynamics of selenium minerals in near-surface environments // *Miner.* - 2017. - Vol. 7. - P. 188.
65. Krivovichev V. G., Krivovichev S. V., Charykova M. V. Selenium Minerals: Structural and Chemical Diversity and Complexity // *Miner.* - 2019. - Vol. 9(7). - P. 455.
66. Krivovichev V. G., Krivovichev S. V., Charykova M. V. Tellurium Minerals: Structural and Chemical Diversity and Complexity // *Miner.* - 2020. - Vol. 10(7). - P. 623
67. Krivovichev S. V., Shuvalov R. R., Semenova T. F., Filatov S. K. Crystal chemistry of inorganic compounds based on chains of oxocentered tetrahedra. III. Crystal structure of georgbokiite, $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$ // *Z. Krist. – Cryst. Mater.* - 1999. - Vol. 214. - P. 135-138.
68. Krivovichev S. V., Vergasova L. P., Starova G. L., Filatov S. K., Britvin S. N., Roberts A. C., Steele I. M. Burnsite, $\text{KCdCu}_7\text{O}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_9$, a new mineral species from the Tolbachik Volcano, Kamchatka Peninsula, Russia // *The Can. Mineral.* - 2002. - Vol. 40. - P. 1171-1175
69. Kong F., Ma Y., Mao J. Lanthanide inorganic solids based on main group borates and oxyanions of lone pair cations. // *Chin. J. Chem.* – 2018. – Vol. 36. – P. 63-72.
70. Koskenlinna, M.; Valkonen, J. The crystal structure of $\text{PrH}_3(\text{SeO}_3)_2(\text{Se}_2\text{O}_5)$, a compound with selenite and diselenite groups. // *Acta Chem. Scand.* – 1977a. – Vol. 31a. – P. 457–460.
71. Koskenlinna, M., Valkonen, J. Crystal structure of manganese(III) hydrogen selenite diselenite, $\text{MnH}(\text{SeO}_3)(\text{Se}_2\text{O}_5)$. // *Acta Chem. Scand.* - 1977b. – Vol. 31a. – P. 638–640.
72. Kovrugin V. M., Colmont M., Siidra O. I., Gurzhiy V. V., Krivovichev S. V., Mentré O. Pathways for synthesis of new selenium-containing oxo-compounds: Chemical vapor transport reactions, hydrothermal techniques and evaporation method // *J. of Cryst. Growth.* - 2017a. - Vol. 457. - P. 307-313.
73. Kovrugin V. M., Colmont M., Terryn C., Colis S., Siidra O. I., Krivovichev S. V., Mentré O. pH-Controlled pathway and systematic hydrothermal phase diagram for elaboration of synthetic lead nickel selenites // *Inorg. Chem.* - 2015a. - Vol. 54(5). - P. 2425-2434.
74. Kovrugin V. M., Colmont M., Mentré O., Siidra O. I., Krivovichev S. V. Dimers of oxocentred $[\text{OCu}_4]^{6+}$ tetrahedra in two novel copper selenite chlorides, $\text{K}[\text{Cu}_3\text{O}](\text{SeO}_3)_2\text{Cl}$ and $\text{Na}_2[\text{Cu}_7\text{O}_2](\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_4$, and related minerals and inorganic compounds // *Miner. Mag.* – 2016a. - Vol. 80. - P. 227-238.

75. Kovrugin V. M., Colmont M., Siidra O. I., Mentré O., Al-Shuray A., Gurzhiy V. V., Krivovichev S. V. Oxocentered Cu(II) lead selenite honeycomb lattices hosting Cu(I)Cl₂ groups obtained by chemical vapor transport reactions // *Chem. Commun.* - 2015b. - Vol. 51. - P. 9563- 9566.
76. Kovrugin V.M., Gordon E.E., Kasapbasi E.E., Whangbo M.-H., Colmont M., Siidra O.I., Colis S., Krivovichev S.V., Mentré O. Bonding scheme, hydride character, and magnetic paths of (HPO₃)²⁻ versus (SeO₃)²⁻ building units in solids. // *J. Phys. Chem. C.* – 2016b. – Vol. 120. – P. 1650–1656.
77. Kovrugin V. M., Krivovichev S. V., Mentré O., Colmont M. [NaCl][Cu(HSeO₃)₂], NaCl intercalated Cu(HSeO₃)₂: synthesis, crystal structure and comparison with related compounds // *Z. Krist. – Cryst. Mater.* - 2015c. - Vol. 230. - P. 573-577.
78. Kretzschmar J., Jordan N., Brendler E., Tsushima S., Franzen C., Foerstendorf H., Brendler V. Spectroscopic evidence for selenium (IV) dimerization in aqueous solution. // *Dalton T.* – 2015. – Vol. 44. – P. 10508–10515.
79. Kurtz S.K., Perry T.T. A powder technique for the evaluation of nonlinear optical materials. // *J. Appl. Phys.* – 1968. – Vol. 39. – P. 3798-3813.
80. Lafront, A.M., Trombe, J.C. 'Layered hydrogenselenite'. I. Synthesis, structure redetermination of [Cu(HSeO₃)₂(H₂O)₂] and determination of [Cu(HSeO₃)₂(NO₃)₂]²⁻ · 2NH₄⁺, NH₄NO₃. Structural relationships of these complexes with [Cu(HSeO₃)₂]. // *Inorg. Chim. Acta.* -1995. – Vol. 234. – P. 19-25.
81. Lehmann M.S., Larsen F.K. The hydrogen bond system in potassium trihydrogen bis-selenite, KH₃(SeO₃)₂, and in potassium trideuterio bis-selenite KD₃(SeO₃)₂, as determined by neutron diffraction. // *Acta Chem. Scand.* – 1971. - Vol 25. – P. 3859-3871.
82. Levanov A.V., Isaikina O.Y., Lunin V.V. Dissociation constant of nitric acid. // *Russ. J. Phys. Chem.* – 2017. – Vol. 91. – P. 1221–1228
83. Lin K., Cross J.N., Diwu J., Meredith N.A., Albrecht-Schmitt T.E. Comparisons of plutonium, thorium, and cerium tellurite sulfates. // *Inorg. Chem.* – 2013. – Vol. 52. – P. 4277–4281.
84. Li, P.-F., Gong, Y.-P., Hu, C.-L., Zhang, B., Mao, J.-G., Kong., F. Four UV Transparent Linear and Nonlinear Optical Materials Explored from Pure Selenite Compounds. // *Adv. Optical Mater.* – 2024. – Vol. 12. – №2301426.
85. Lipp C., Schleid T. Er₃F[SiO₄][SeO₃]₂: An ErF₃-derivative with two different kinds of complex oxoanions. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2008. – Vol. 634. – P. 1025-1029.

86. Liu X., Li G., Hu Y., Yang M., Kong X., Shi Z., Feng S. Hydrothermal synthesis and crystal structure of polar and nonpolar compounds in indium iodate family. // *Cryst. Growth Des.* – 2008. – Vol. 8. – P. 2453–2457.
87. Loub J., Mička Z., Podlahová J., Malý K., Kopf J. Structure of sodium hydrogen selenite-selenious acid adduct (1:3), $\text{NaHSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{SeO}_3$. // *Collect. Czech. Chem. Commun.* – 1992. – Vol. 57. – P. 2309-2314.
88. Makovicky E.. Modular and crystal chemistry of sulfosalts and other complex sulfides. In: S. Merlino (ed). *Modular Aspects of Minerals // EMU Notes in Mineralogy Eotvos Univesity Press, Budapest.* – 1997. – Vol. 1. – P. 237-271.
89. Markina M.M., Zakharov K.V., Zvereva E.A., Denisov R.S., Berdonosov P.S., Dolgikh V.A., Kuznetsova E.S., Olenev A.V., Vasiliev A.N. Static and dynamic magnetic properties of two synthetic francisites $\text{Cu}_3\text{La}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{Br}$ and Cl). // *Phys. Chem. Miner.* – 2017. – Vol. 44. – P. 277-285.
90. Markovski M. R., Charkin D. O., Siidra O. I., Nekrasova D. O., Grishaev V. Yu. Copper hydroselenite nitrates $(\text{A}^+\text{NO}_3)_n[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]$ ($\text{A} = \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$ and Tl^+ , $n = 1, 2$) related to Ruddlesden - Popper phases // *Z. Krist. – Cryst. Mater.* – 2019. - Vol. 234. - P. 749-756.
91. Markovski M. R., Siidra O. I., Charkin D. O., Grishaev V. Yu. Layered calcium hydrogen selenite chlorides $\text{Ca}(\text{HSeO}_3)\text{Cl}$ and $\text{Ca}(\text{HSeO}_3)\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})$, the first halides obtained in $\text{CaCl}_2\text{-H}_2\text{SeO}_3\text{-H}_2\text{O}$ system // *Z. Krist. – Cryst. Mater* - 2020a. - Vol. 235(10). - P. 439-443.
92. Markovski M. R., Siidra O. I., Charkin D. O., Nazarchuk E. V., Grishaev V. Yu. Molecular inorganic polymers: synthesis and crystal structures of $\text{KCl} \cdot 2\text{H}_2\text{SeO}_3$ and $\text{CsCl} \cdot \text{H}_2\text{SeO}_3$ // *Z. Krist. – Cryst. Mater.* - 2020b. - Vol. 235(11). - P. 553-557.
93. Markovski M. R., Siidra O. I., Charkin D. O., Vladimirova V. A., Tsirlin A. A., Grishaev V. Yu. $\text{Li}_2(\text{Se}_2\text{O}_5)(\text{H}_2\text{O})_{1.5} \cdot \text{CuCl}_2$, a salt-inclusion diselenite structurally based on tetranuclear Li_4 complexes // *Dalton T.* - 2020c. - Vol. 49. - P. 7790-7795.
94. Mayerová Z, Johnsson M, Lidin S. Lone-pair interfaces that divide inorganic materials into ionic and covalent parts. // *Angew Chem Int Edit* - 2006. – V. 45. – P. 5602-5606
95. Meng C.-Y., Geng L., Chen W.-T., Wei M.-F., Dai K., Lu H.-Y., Cheng W.-D. Syntheses, structures, and characterizations of a new second-order nonlinear optical material: $\text{Pb}_2(\text{SeO}_3)(\text{NO}_3)_2$. // *J. Alloys Compd.* – 2015. – Vol. 640. – P. 39-44.
96. Mills S.J., Kampf A.R., Housley R.M., Christy A.G., Thorne B., Chen Y.-S., Steele I.M. Favreauite, a new selenite mineral from the El Dragón mine, Bolivia. // *Eur. J. Miner.* – 2014. – Vol. 26. – P. 771-781.

97. Missen O.P., Weil M., Mills S.J., Libowitzky E. The crystal structure of the first synthetic copper(II) tellurite arsenate, $\text{Cu}^{\text{II}}_5(\text{Te}^{\text{IV}}\text{O}_3)_2(\text{As}^{\text{V}}\text{O}_4)_2$. // *Acta Crystallogr. B.* – 2020. – Vol. 76. – P. 1-6.
98. Missen O. P., Rama R., Mills S. J. Etschmanna B. Reithcd F., Shustercd J., Smithe D. J. Brugger. J. Love is in the Earth: A review of tellurium (bio)geochemistry in surface environments // *Earth- Sci. Rev.* - 2020. - Vol. 204. - P. 103150.
99. Momma, K.; Izumi, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. // *J. Appl. Crystallogr.* – 2011. – Vol. 44. – P. 1272–1276.
100. Mudring, A.-V. Thallium Halides – New Aspects of the Stereochemical Activity of Electron Lone Pairs of Heavier Main-Group Elements. // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2006. – Vol. 6. – P. 882-890
101. Murtazoev A.F., Berdonosov P.S., Tafeenko V.A., Dolgikh V.A., Danilovich I.L., Pchelkina Z.V., Vasiliev A.N. Cadmium copper selenite chloride, $\text{CdCu}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$, an insulating spin gap system. // *J Solid State Chem.* – 2021. – Vol. 303. – P. 122518
102. Nabi, S.A., Bushra, R., Al-Othman, Z.A., Naushad, Mu. Synthesis, Characterization, and Analytical Applications of a New Composite Cation Exchange Material Acetonitrile Stannic(IV) Selenite: Adsorption Behavior of Toxic Metal Ions in Nonionic Surfactant Medium. // *Sep. Sci. Technol.* – 2011. – Vol. 46. - № 5. – P. 847–857
103. Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B, Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry. // *John Wiley and Sons, Hoboken.* - 2009. - P. 54
104. Nelmes R.J. Recent structural studies of the KDP-type transition: A review. // *Ferroelectrics.* – 1984. – Vol. 53. – P. 207-214
105. Ouarsal R., Lachkar M., Dusek M., Feifarová K., El Bali B. Dilead(II) hydrogenphosphite dinitrate. // *Acta Cryst.* – 2009. – Vol. E65. – P. i35.
106. Pasha, I.; Choudhury, A.; Rao, C.N.R. An organically templated open-framework cadmium selenite. // *Solid State Sci.* – 2003. – Vol. 5. – P. 257–262.
107. Pring A., Gatehouse B. M., Birch W. D. Francisite, $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$, new mineral from Iron Monarch, South Australia: Description and crystal structure // *Am Mineral.* - 1990. - Vol. 75. - P. 1421-1425.
108. Range K.-J., Rögner P. An X-ray, Raman and IR study of α - CsReO_4 , the high-temperature modification of cesium perrhenate. // *Z. Naturforsch.* – 1992. – Vol. 47b. – P. 1513–1520.
109. Rao C.N.R., Behera J.N., Dan M. Organically-templated metal sulfates, selenites and selenates. // *Chem. Soc. Rev.* – 2006. – Vol. 35. – P. 375-387.

110. Rees C.E., Thod H.G. Selenium isotope effects in the reduction of sodium selenite and of sodium selenate. // *Can. J. Chem.* – 1966. – Vol. 44. – P. 419–427.
111. Reshak A.H. Lead nitrate hydroxide: A strong second-order optical nonlinearity acentric crystal with high laser damage thresholds. // *J. Appl. Phys.* – 2016. – Vol. 119. – P. 105706.
112. Rigaku PDXL: Integrated X-ray powder diffraction software. // *Rigaku Corporation, Oxford, U.K.* – 2016.
113. Robinson P.D., Sen Gupta P.K., Swihart G.H., Houk L. Crystal structure, H positions, and the Se lone pair of synthetic chalcocomenite, $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{SeO}_3]$. // *Am. Miner.* – 1992. – Vol. 77. – P. 834–838.
114. Séby F., Potin-Gautier M., Giffaut E., Borge, G., Donard O. F. A critical review of thermodynamic data for selenium species *et 25°C* // *Chem. Geol.* - 2001. - Vol. 171. - P. 173-194.
115. Seki T., Chiang K.-Y., Yu C.-C., Yu X., Okuno M., Hunger J., Nagata Y., Bonn M. The bending mode of water: a powerful probe for hydrogen bond structure of aqueous systems. // *Phys. Chem. Lett.* – 2020. – Vol. 11. – P. 8459–8469.
116. Semenova T. F., Rozhdestvenskaya I. V., Filatov S. K., Vergasova L. P. Crystal structure and physical properties of sphiite $\text{Zn}_2(\text{SeO}_3)\text{Cl}_2$, a new mineral. // *Miner. Mag.* - 1992. - Vol. 56. - P. 241-245.
117. Senga Y, Kawahara A The structure of synthetic copper sodium phosphate: $\text{Cu}_9\text{Na}_6(\text{PO}_4)_8$. // *Acta Crystallogr B.* - 1980. – Vol. 36. – P. 2555-2558
118. Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL. // *Acta Crystallogr.* - 2015. – Vol. A71. – P. 3.
119. Sheldrick W.S., Häusler H.-J. Das Hydrogendiarsenit-Anion $\text{HAS}_2\text{O}_5^{3-}$. Darstellung und Struktur von $\text{K}_3\text{HAS}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. // *Z. Naturforsch.* – 1985. – Vol. B40. – P. 1622-1625.
120. Sheldrick W.S., Häusler H.-J. Zur Kenntnis von Natriumarseniten im Dreistoffsystem $\text{Na}_2\text{O} - \text{As}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ bei 6°C . // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1987. – Vol. 549. – P. 177-186.
121. Shen Y.-L., Mao J.-G., Jiang H.-L. Synthesis, crystal structure and magnetic property of a new nickel selenite chloride: $\text{Ni}_5(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_2$. // *J. Solid State Chem.* - 2005. – Vol. 178. – P. 2942-2946.
122. Shuvalov L.A., Bondarenko V.V., Varikash V.M., Gridnev S.A., Makarova I.P., Simonov V.I. Thallium-tri-hydrogen selenite, $\text{TlH}_3(\text{SeO}_3)_2$ – a new member of alkaline tri-hydrogen selenite crystal family. // *Ferroelectrics Lett.* – 1984. – Vol. 2. – P. 143-146.
123. Shuvalov R. R., Vegasova L. P., Semenova T. F., Filatov S. K., Krivovichev S. V., Siidra O. I., Rudashevsky M. S. Prewittite, $\text{KPb}_{1.5}\text{Cu}_6\text{Zn}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}_{10}$, a new mineral from

- Tolbachik fumaroles, Kamchatka peninsula, Russia: Description and crystal structure // *Am. Miner.* - 2013. - Vol. 98. - P. 463-469.
124. Shannon R. D, Prewitt C. T. Revised values of effective ionic radii // *Acta Crystallogr.* - 1970. - Vol. B26. - P. 1046-1048.
125. Siidra O.I., Charkin D.O., Kovrugin V.M., Borisov A.S. $K(Na,K)Na_2[Cu_2(SO_4)_4]$: a new highly porous anhydrous sulfate and evaluation of possible ion migration pathways. // *Acta Crystallogr B.* – 2021. – Vol. 77. – P. 1003-1011
126. Siidra O.I., Chukanov N. V., Pekov I. V., Krivovichev S. V., Magganas A., Katerinopoulos A., Voudouris P.; $Pb_2(AsO_2OH)Cl_2$, a new phase from the Lavrion ancient slags, Greece: occurrence and characterization. // *Miner. Mag.* – 2012. – Vol. 76 (3). – P. 597–602.
127. Siidra O.I., Grishaev V.Yu., Nazarchuk E.V., Kayukov R.A. Three new copper-lead selenite bromides obtained by chemical vapor transport: $Pb_5Cu^+_4(SeO_3)_4Br_6$, $Pb_8Cu^{2+}(SeO_3)_4Br_{10}$, and the synthetic analogue of the mineral sarrabusite, $Pb_5Cu^{2+}(SeO_3)_4(Br,Cl)_4$. // *Miner. Petrol.* – 2023. – Vol. 1. – P. 11.
128. Siidra, O.I., Grishaev V.Yu. $[Cd_7(SeO_3)_8]\{Cu_2Br_2\}$, a host-guest structure derived from β - $CdSeO_3$. // *Z. Kristallogr.* – 2024a. (published online) <https://doi.org/10.1515/zkri-2024-0072>
129. Siidra, O.I., Grishaev V.Yu. Synthesis and crystal structure of new hydrated lead selenite nitrate $Pb_4(SeO_3)_3(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$. // *J. Struct. Chem.* – 2024b. – Vol. 65. – №7. – P. 1432-1438
130. Siidra O.I., Kozin M.S., Depmeier W., Kayukov R.A., Kovrugin V.M. Copper-lead selenite bromides: A new large family of compounds partly having Cu^{2+} substructures derivable from Kagome-nets. // *Acta Crystallogr.* – 2018. – Vol. 74. – P. 712-724
131. Siidra O.I., Vladimirova V.A., Tsirlin A.A., Chukanov N.V., Ugolkov V.L. $Cu_9O_2(VO_4)_4Cl_2$, the first copper oxychloride vanadate: mineralogically inspired synthesis and magnetic behavior. // *Inorg Chem.* – 2020. – Vol. 59. – P. 2136-2143
132. Siidra O.I., Zinyakhina D.O., Zadoya A.I., Krivovichev S.V., Turner R.W. Synthesis and modular structural architectures of mineralogically inspired novel complex Pb oxyhalides. // *Inorg. Chem.* – 2013. – Vol. 52. – P. 12799-12805.
133. Soda G., Chiba T. Hydrogen-bond network in ferroelectric lithium trihydrogen selenite, $LiD_3(SeO_3)_2$ by deuteron magnetic resonance. // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 1969. – Vol. 26. – P. 717-722.
134. Spirovski F., Wagener M., Stefov V., Engelen B., Crystal structures of rubidium zinc bis (hydrogenselenate (IV)) chloride $RbZn(HSeO_3)_2Cl$, and rubidium zinc bis

- (hydrogenselenate (IV)) bromide $\text{RbZn}(\text{HSeO}_3)_2\text{Br}$. // *Z. Kristallogr. NCS.* - 2007. – Vol. 222. – P. 91.
135. Sullens T.A., Almond P.M., Byrd J.A., Beitz J.V., Bray T.H., Albrecht-Schmitt T.E. Extended networks, porous sheets, and chiral frameworks. Thorium materials containing mixed geometry anions: Structures and properties of $\text{Th}(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_4)$, $\text{Th}(\text{IO}_3)_2(\text{SeO}_4)(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, and $\text{Th}(\text{CrO}_4)(\text{IO}_3)_2$. // *J. Solid State Chem.* – 2006. – Vol. 179. – P. 1192-1201.
136. Shuvalov L.A., Bondarenko V.V., Varikash V.M., Gridnev S.A., Makarova I.P., Simonov V. I. Thallium-tri-hydrogen selenite, $\text{TlH}_3(\text{SeO}_3)_2$ – a new member of alkaline tri-hydrogen selenite crystal family. // *Ferroelectrics Lett.* -1984. – Vol. 2. – P. 143–146
137. Tanini D., Dalia C., Capperucci A. The polyhedral nature of selenium-catalysed reactions: Se (iv) species instead of Se (vi) species make the difference in the on water selenium-mediated oxidation of arylamines // *Green Chem.* – 2021. – Vol. 23. – № 15. – P. 5680-5686
138. Tellgren R., Ahmad D., Liminga R., Hydrogen bond studies: the crystal structure of rubidium trihydrogen selenite, $\text{RbH}_3(\text{SeO}_3)_2$. // *J. Solid State Chem.* – 1973. – Vol. 6. – P. 250–257
139. Tellgren R., Liminga R. Hydrogen bond studies. LXXXVII. A neutron diffraction study of ammonium trihydrogen selenite. // *Acta Crystallogr.* – 1973. – Vol. 30. – P. 2497–2499
140. Trombe J.C., Lafront A.M., Bonvoisin J. Synthesis, structure and magnetic measurement of a new layered copper hydrogenselenite: $(\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2) \cdot ((\text{NH}_4)\text{Cl})$. // *Inorg. Chim. Acta* – 1997. – Vol. 262. – P. 47.
141. Tsuboi M. Vibrational spectra of phosphite and hypophosphite anions, and the characteristic frequencies of PO_3^- and PO_2^- groups. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1957. – Vol. 79. – P. 1351–1354.
142. Udayakumar D., Rao C.N.R. Organically templated three-dimensional open-framework metal selenites with a diamondoid network. // *J. Mater Chem.* – 2003. – Vol. 13. – P. 1635–1638.
143. Valkonen J. Cadmium selenite-water (4/3) and two polymorphic forms of cadmium selenite. // *Acta Crystallogr.* – 1994. – V. 50. – P. 991-994.
144. Valkonen J. Crystal structures, infrared-spectra, and thermal behavior of calcium hydrogenselenite monohydrate $\text{Ca}(\text{HSeO}_3)_2\text{H}_2\text{O}$, and dicalcium diselenite bis(hydrogenselenite) $\text{Ca}_2(\text{HSeO}_3)_2(\text{Se}_2\text{O}_5)$. // *J. Solid State Chem.* – 1986. – Vol. 65. – P. 363-369.

145. Vergasova L. P., Krivovichev S. V., Britvin S. N., Filatov S. K., Burns P. C., Ananyev V. V. Allochalcocelite, $\text{Cu}^+\text{Cu}_5^{2+}\text{PbO}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_5$ - A new mineral from volcanic exhalations (Kamchatka, Russia) // *Zapiski Rossiyskogo Mineralogicheskogo Obshestva*. - 2005. - Vol. 134.- P. 70-74. (in Russian)
146. Vergasova L. P., Semenova T. F., Krivovichev S. V., Filatov S. K., Zolotarev A. A., Ananiev V. V. Nicksobolevite, $\text{Cu}_7(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}_6$, a new complex copper oxoselenite chloride from Tolbachik fumaroles, Kamchatka peninsula, Russia // *Eur. J. of Mineral.* - 2014. - Vol. 26(3). -P. 439-449.
147. Vinogradova I.S. 2D and ^{133}Cs NMR study of the hydrogen bond network and antiferroelectric phase transition of cesium trihydrogen selenite. // *J. Solid State Chem.* - 1981. - Vol. 40. - P. 361-368,
148. Walsh A., Payne D.J., Egdell R.G., Watson G.W. Stereochemistry of post-transition metal oxides: revision of the classical lone pair model. // *Chem. Soc. Rev.* - 2011. - Vol. 40. - P. 4455-4463.
149. Wang H., Liu L., Hu Z., Wang J., Zhu M., Meng Y., Xu J. $\text{RbCl}(\text{H}_2\text{SeO}_3)_2$: A salt-inclusion selenite featuring short UV cut-off edge and large birefringence. // *Inorg. Chem.* - 2023. - Vol. 62. - P. 557-564.
150. Wickleder M.S. $\text{Sm}_2\text{Se}_5\text{O}^{13}$: A selenite-diselenite according to $\text{Sm}_2(\text{SeO}_3)(\text{Se}_2\text{O}_5)_2$. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* - 2006. - Vol. 632. - P. 2377-2379.
151. Wilcox J.S., Prideaux E.B.R. The dissociation constants of selenious acid. // *J. Chem. Soc. Trans.* - 1925. - Vol. 127. - P. 1543-1546.
152. Wu Q., Zhou J., Liu X., Jiang X., Zhang Q., Lin Z., Xia M. $\text{Ca}_3(\text{TeO}_3)_2(\text{MO}_4)$ (M = Mo, W): mid-infrared nonlinear optical tellurates with ultrawide transparency ranges and superhigh laser-induced damage thresholds. // *Inorg. Chem.* - 2021. - Vol. 60. - P. 18512-18520.
153. Xiao B., Klinkenberg M., Bosbach D., Suleimanov E.V., Alekseev E.V. Effects of Te(IV) oxo-anion incorporation into thorium molybdates and tungstates. // *Inorg. Chem.* - 2015. - Vol. 54. - P. 5981-5990.
154. Xiao D., An H., Wang E., Sun C., Xu L. Structural effects of lone-pair electrons: a novel three-dimensional, open-framework metal selenite constructed from $\{\text{CoSeO}_3\}_n$ double helical chains linked via ethylenediamine pillars. // *J. Coord. Chem.* - 2006. - Vol. 59. - P. 395-402.
155. Xiao F., Lei C., Dong Z., Martínez C., Martínez-Triguero J., Chen W., Corma A. Cationic Oligomer as an Organic Template for Direct Synthesis of Aluminosilicate ITH Zeolite. // *Ang. Chem. Int. Ed.* - 2020. - Vol. 59. - P. 15649-15655

156. Yakubovich O.V., Steele I.M., Dimitrova O.V. A new type of mixed anionic framework in microporous rubidium copper vanadyl(V) phosphate, $\text{Rb}_2\text{Cu}(\text{VO}_2)_2(\text{PO}_4)_2$. // *Acta Crystallogr.* – 2008. – Vol. C64. – P. i62-i65
157. Yu H., Koocher N., Rondinelli J.M., Halasyamani P.S. $\text{Pb}_2\text{BO}_3\text{I}$: a borate iodide with the largest second-harmonic generation (SHG) response in the $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ (KBBF) family of nonlinear optical (NLO) materials. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2018. – Vol. 57. – P. 6100–6103.
158. Zakharov K.V., Zvereva E.A., Berdonosov P.S., Kuznetsova E.S., Dolgikh V.A., Clark L., Black C., Lightfoot P., Kockelmann W., Pchelkina Z.V., Streltsov S.V., Volkova O.S., Vasiliev A.N. Thermodynamic properties, electron spin resonance, and underlying spin model in $\text{Cu}_3\text{Y}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$. // *Phys. Rev.* - 2014, – B90. – Vol. 21. – P. 214417.
159. Zhang D, Berger H, Kremer RK, Wulferding D, Lemmens P, Johnsson M. Synthesis, crystal structure and magnetic properties of the copper selenite chloride: $\text{Cu}_5(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_2$. // *Inorg Chem.* – 2010. – Vol. 49. – P. 9683-9688
160. Zhang J., Zhao X., Wu Y., Mei D., Wen S., Doert T. Synthesis, crystal structures, and thermal analyses of two new antimony tellurite sulfates: $[\text{Sb}_2(\text{TeO}_4)](\text{SO}_4)$ and $[\text{Sb}_2(\text{TeO}_3)_2](\text{SO}_4)$. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2021. – Vol. 647. – P. 1269–1276

Список иллюстративного материала

1. **Рис. 2.1.** Микрофотографии кристаллов $(\text{NaCl})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]$ -II (светло-зеленые) и $(\text{NaCl})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]$ -I (голубые), сделанные на оптическом (слева) микроскопе и SEM (справа) микроскопе. 15
2. **Рис. 2.2.** Координационное окружение катионов Na^+ в структурах $(\text{NaCl})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]$ -II (a) и $(\text{NaCl})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]$ -III (b) 19
3. **Рис. 2.3.** Координационные окружения атомов Cu в структурах $(\text{NaCl})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]$ -II (a), $(\text{KCl})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]$ (по Markovski et al 2020, (b)) и $(\text{NaCl})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]$ -III (c и d) 20
4. **Рис. 2.4.** Общая проекция структуры $(\text{NaCl})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]$ -II (a) и слой $[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]^0$ в структуре $(\text{NaCl})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]$ -II 22
5. **Рис. 2.5.** Общая проекция структуры $(\text{NaCl})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]$ -III (a) и слой $[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]^0$ в структуре $(\text{NaCl})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]$ -III. 24
6. **Рис. 2.6.** Инфракрасный спектр поглощения $(\text{NaCl})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]$ -II 25
7. **Рис. 2.7.** Структурные формулы органических комплексов (слева направо): этилендиамин (en), N, N'-диметилэтилендиамин (dmeda), пиперазин (pip), N-метилпиперазин (mpip). 27
8. **Рис. 2.8.** Координационное окружение катионов в структуре $(\text{enH}_2)[\text{M}^{\text{II}}(\text{HSeO}_3)_2\text{X}_2]$, ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$). 33
9. **Рис. 2.9.** Общая проекция структуры $(\text{enH}_2)[\text{M}(\text{HSeO}_3)_2\text{X}_2]$ ($\text{M} = \text{Cd}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Ni}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) (a, b). Система водородных связей между катионом этилендиамина и неорганического слоя (c) и между анионами гидроселенита внутри слоя (d). 34
10. **Рис. 2.10.** Координационное окружение катионов кадмия в структуре $(\text{pipH}_2)[\text{Cd}(\text{HSeO}_3)_2\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) (a). Система водородных связей между катионом пиперазиния и неорганическим каркасом (b) 35
11. **Рис. 2.11.** Общая проекция кристаллической структуры $(\text{pipH}_2)[\text{Cd}(\text{HSeO}_3)_2\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) (a). Слой $[\text{Cd}(\text{HSeO}_3)_2\text{X}_2]^{2-}$ в структуре $(\text{pipH}_2)[\text{Cd}(\text{HSeO}_3)_2\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$). 36
12. **Рис. 2.12.** Координационное окружение катиона Cd^{2+} в структуре $(\text{pipH}_2)[\text{Cd}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (a). Общая проекция кристаллической структуры $(\text{pipH}_2)[\text{Cd}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (b). Система водородных связей между катионом пиперазиния и неорганическим каркасом (c). 37
13. **Рис. 2.13.** Координация катионов Co^{2+} и Mn^{2+} в структурах $(\text{pipH}_2)[\text{M}(\text{HSeO}_3)(\text{Se}_2\text{O}_5)]_2$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}$) (a). Система водородных связей между

- катионом пиперазиния и неорганическим каркасом (b). Слой $[M(\text{HSeO}_3)(\text{Se}_2\text{O}_5)]_2^{2-}$ ($M = \text{Co}, \text{Mn}$) (c). Общая проекция структуры $(\text{pipH}_2)[\text{Co}(\text{HSeO}_3)(\text{Se}_2\text{O}_5)]_2$ (d). 38
14. **Рис. 2.14.** Система водородных связей в структуре $\text{enH}_2\text{X}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{SeO}_3$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) (a-c).
Общая проекция кристаллической структуры $\text{enH}_2\text{X}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{SeO}_3$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) (d). 39
15. **Рис. 2.15.** Общая проекция структуры $(\text{enH}_2)(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{SeO}_3$ (a). Система водородных связей между катионом этилендиаммония и неорганическим каркасом в структуре $(\text{enH}_2)(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{SeO}_3$ (b). Общая проекция структуры $(\text{pipH}_2)(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{SeO}_3$ (c). Система водородных связей между катионом этилендиаммония и неорганическим каркасом в структуре $(\text{pipH}_2)(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{SeO}_3$ (d). 40
16. **Рис. 2.16.** Координационное окружение атомов K (a), Se (b) и N (c) в структуре $\text{KNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{SeO}_3$ 44
17. **Рис. 2.17.** Общая проекция структуры $\text{KNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{SeO}_3$ 45
18. **Рис. 2.18.** Система водородных связей в структуре $\text{KNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{SeO}_3$ 45
19. **Рис. 2.19.** Координационное окружение атомов Na и Se в структуре $\text{NaHSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{SeO}_3$ 46
20. **Рис. 2.20.** Общая проекция структуры $\text{NaHSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{SeO}_3$ 46
21. **Рис. 2.21.** Система водородных связей в структуре $\text{NaHSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{SeO}_3$ 47
22. **Рис. 3.1.** Координация катионов в структурах $\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2(\text{SeO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2(\text{HPO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 52
23. **Рис. 3.2.** Система водородных связей в структурах $\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2(\text{SeO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2(\text{HPO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 54
24. **Рис. 3.3.** Строение слоя $[\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ в структурах $\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2(\text{SeO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2(\text{HPO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 55
25. **Рис. 3.4.** Общие проекции кристаллических структур $\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2(\text{SeO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (a) и $\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2(\text{HPO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (b) 56
26. **Рис. 3.5.** Результаты порошковой рентгеновской дифракции образцов $\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2(\text{HPO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2$ (сверху) и $\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2(\text{SeO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2$ (снизу). 59
27. **Рис. 3.6.** Инфракрасные спектры пропускания $\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2(\text{SeO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2$ (сверху) и $\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2(\text{HPO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2$ (снизу) 59
28. **Рис. 3.7.** Координационное окружение атомов свинца Pb1, Pb2, Pb3 и Pb4 в кристаллической структуре $\text{Pb}_4(\text{HSeO}_3)_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Позиции OW, отмеченные звездочкой, заселены наполовину. Связи $\text{Pb}-\text{O} > 3.1 \text{ \AA}$ выделены пунктиром. Показаны все связи $\text{Pb}-\text{O} \leq 3.55 \text{ \AA}$ 62

29. **Рис. 3.8.** Слой $[\text{Pb}_4(\text{SeO}_3)_3]^{2+}$ в структуре $\text{Pb}_4(\text{SeO}_3)_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 63
30. **Рис. 3.9** Слой $\{(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2\}^{2-}$ в структуре $\text{Pb}_4(\text{SeO}_3)_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 64
31. **Рис. 3.10.** Общая проекция кристаллической структуры $\text{Pb}_4(\text{SeO}_3)_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ вдоль оси *a* (вверху) и оси *c* (внизу). «Мицеллы» выделены зелеными овалами 65
32. **Рис. 4.1.** Координационное окружение катионов металлов в структуре $\text{Cd}_7\text{Cu}_2(\text{SeO}_3)_8\text{Br}_2$ 71
33. **Рис. 4.2.** Общая проекция кристаллической структуры $\text{Cd}_7\text{Cu}_2(\text{SeO}_3)_8\text{Br}_2$ вдоль оси *a* (а). Фрагмент слоя $[\text{Cd}_7(\text{SeO}_3)_8]^{2-}$ (б). Порядок расположения октаэдров меди относительно групп SeO_3 (с). Общая проекция кристаллической структуры $\text{Cd}_7\text{Cu}_2(\text{SeO}_3)_8\text{Br}_2$ вдоль оси *c* (д) 72
34. **Рис. 4.3.** Схема поэтапного превращения структуры $\beta\text{-CdSeO}_3$ (CdO_7 = синий, SeO_3 = зеленый) в $\text{Cd}_7\text{Cu}_2(\text{SeO}_3)_8\text{Br}_2$: (1) введение Br в пустоты $\beta\text{-CdSeO}_3$; (2) замещение части катионов Cd^{2+} в решетке $\beta\text{-CdSeO}_3$ на Ян-Теллеровские катионы Cu^{2+} ; (3) понижение симметрии до триклинной и сильное искажение координации кадмия из-за введения анионов Br^- и катионов Cu^{2+} 73
35. **Рис. 4.4.** Координационное окружение атомов висмута в структуре $\text{Bi}_5(\text{Se}_2\text{O}_5)(\text{SeO}_3)_5\text{Cl}_3$ 77
36. **Рис. 4.5.** Координационное окружение атомов селена в структуре $\text{Bi}_5(\text{Se}_2\text{O}_5)(\text{SeO}_3)_5\text{Cl}_3$ 78
37. **Рис. 4.6.** Псевдослой $[\text{Bi}_5(\text{Se}_2\text{O}_5)(\text{SeO}_3)_5]^{3+}$ в структуре $\text{Bi}_5(\text{Se}_2\text{O}_5)(\text{SeO}_3)_5\text{Cl}_3$ 79
38. **Рис. 4.7.** Общая проекция структуры $\text{Bi}_5(\text{Se}_2\text{O}_5)(\text{SeO}_3)_5\text{Cl}_3$ 80
39. **Рис. 4.8.** Координационное окружение атомов Pb^{2+} и Cu^+ в структуре $\text{Pb}_5\text{Cu}^+_4(\text{SeO}_3)_4\text{Br}_6$ 86
40. **Рис. 4.9.** Общая проекция кристаллической структуры $\text{Pb}_5\text{Cu}^+_4(\text{SeO}_3)_4\text{Br}_6$ (а). Слой $[\text{Cu}^+_4\text{Br}_6]^{2-}$ в структуре $\text{Pb}_5\text{Cu}^+_4(\text{SeO}_3)_4\text{Br}_6$ (б) 87
41. **Рис. 4.10.** Координационное окружение атомов Pb^{2+} и Cu^{2+} в структуре $\text{Pb}_8\text{Cu}^{2+}(\text{SeO}_3)_4\text{Br}_{10}$ 88
42. **Рис. 4.11.** Цепочка $[\text{Pb}_5\text{Cu}^{2+}_4(\text{SeO}_3)_4]^{6+}$ в структуре $\text{Pb}_8\text{Cu}^{2+}(\text{SeO}_3)_4\text{Br}_{10}$ (а). Общая проекция кристаллической структуры $\text{Pb}_8\text{Cu}^{2+}(\text{SeO}_3)_4\text{Br}_{10}$ (б) 89
43. **Рис. 4.12.** Координационное окружение атомов Pb^{2+} и Cu^{2+} в структуре синтетического саррабусита $\text{Pb}_5\text{Cu}^{2+}(\text{SeO}_3)_4(\text{Br},\text{Cl})_4$ 90
44. **Рис. 4.13.** Слой $[\text{Pb}_5(\text{SeO}_3)_4]^{2+}$ (сверху). Общая проекция кристаллической структуры синтетического саррабусита $\text{Pb}_5\text{Cu}^{2+}(\text{SeO}_3)_4(\text{Br},\text{Cl})_4$ (снизу) 91
45. **Таблица 2.1.** Кристаллографические данные и параметры уточнения структур $(\text{NaCl})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]\text{-II}$ и $(\text{NaCl})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]\text{-III}$. 16

46.	Таблица 2.2. Таблица межатомных расстояний(Å) в структуре (NaCl)[Cu(HSeO ₃) ₂]-II.	17
47.	Таблица 2.3 Таблица межатомных расстояний (Å) в структуре (NaCl)[Cu(HSeO ₃) ₂]-III.	17
48.	Таблица 2.4. Кристаллографические параметры для соединений серии (enH ₂)[M(HSeO ₃) ₂ X ₂].	29
49.	Таблица 2.5. Геометрические параметры полиэдров MO ₄ X ₂ в соединениях семейства (enH ₂)[M ^{II} (HSeO ₃) ₂ X ₂].	30
50.	Таблица 2.6. кристаллографические параметры для соединений серии (pipH ₂)[Cd(HSeO ₃) ₂ X ₂] (X = Cl, Br) и (pipH ₂)[M(HSeO ₃) ₂ (Se ₂ O ₅) ₂] (M = Mn, Co).	31
51.	Таблица 2.7. кристаллографические параметры для соединений серии (BH ₂)(NO ₃) ₂ •2H ₂ SeO ₃ (B = en, pip), (enH ₂)(H ₂ SeO ₃)Br ₂ и (pipH ₂)[Cd(HSeO ₃) ₂ Cl ₂](H ₂ O) ₂ .	32
52.	Таблица 2.8. Кристаллографические данные и параметры уточнения для структур KNO ₃ •3H ₂ SeO ₃ и NaHSeO ₃ •3H ₂ SeO ₃	42
53.	Таблица 2.9. Таблица длин связей в структурах KNO ₃ •3H ₂ SeO ₃ и NaHSeO ₃ •3H ₂ SeO ₃	43
54.	Таблица 3.1. Кристаллографические данные и параметры уточнения для структур Pb ₂ (ReO ₄) ₂ (SeO ₃)(H ₂ O) ₂ и Pb ₂ (ReO ₄) ₂ (HPO ₃)(H ₂ O) ₂	50
55.	Таблица 3.2. Таблица межатомных расстояний (Å) в структурах Pb ₂ (ReO ₄) ₂ (SeO ₃)(H ₂ O) ₂ и Pb ₂ (ReO ₄) ₂ (HPO ₃)(H ₂ O) ₂	51
56.	Таблица 3.3. Кристаллографические параметры и параметры уточнения структуры Pb ₄ (SeO ₃) ₃ (NO ₃) ₂ •2H ₂ O	61
57.	Таблица 4.1. Кристаллографические данные для структуры Cd ₇ Cu ₂ (SeO ₃) ₈ Br ₂	68
58.	Таблица 4.2. Координаты, тепловые параметры и суммы валентных усилий для атомов в структуре Cd ₇ Cu ₂ (SeO ₃) ₈ Br ₂	69
59.	Таблица 4.3. Таблица длин связей в структуре Cd ₇ Cu ₂ (SeO ₃) ₈ Br ₂	70
60.	Таблица 4.4. Кристаллографические данные и параметры уточнения структуры Bi ₅ (Se ₂ O ₅)(SeO ₃) ₅ Cl ₃	75
61.	Таблица 4.5. Межатомные расстояния в структуре Bi ₅ (Se ₂ O ₅)(SeO ₃) ₅ Cl ₃	75
62.	Таблица 4.6. Кристаллографические данные и параметры уточнения структур Pb ₅ Cu ⁺ ₄ (SeO ₃) ₄ Br ₆ , Pb ₈ Cu ²⁺ (SeO ₃) ₄ Br ₁₀ and Pb ₅ Cu ²⁺ (SeO ₃) ₄ (Br,Cl) ₄	82
63.	Таблица 4.7. Таблица длин связей(Å) в кристаллических структурах Pb ₅ Cu ⁺ ₄ (SeO ₃) ₄ Br ₆	83

64. **Таблица 4.8.** Таблица длин связей(Å) в кристаллических структурах $\text{Pb}_8\text{Cu}^{2+}(\text{SeO}_3)_4\text{Br}_{10}$ 84
65. **Таблица 4.9.** Сравнительная таблица межатомных расстояний (Å) в структурах $\text{Pb}_5\text{Cu}^{2+}(\text{SeO}_3)_4(\text{Br},\text{Cl})_4$ и саррабусита, $\text{Pb}_5\text{Cu}(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_4$ (Gemmi *et al.* 2012) 84

Приложение

Таблица 1. Расчет сумм валентных усилий для катионов и анионов в структуре $\text{KNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{SeO}_3$.

	O1	O2	O3	O4	O5	O6	O7	O8	O9	O10	O11	O12	Σv_a
K1	0.18	0.15	0.07	0.17	0.15		0.14	0.18	0.08				1.12
Se1	1.58	1.26	1.17										4.01
Se2				1.5	1.22	1.15							3.87
Se3							1.58	1.19	1.14				3.91
N1										1.69	1.67	1.66	5.02
H1	0.2	0.8											1.00
H2			0.68							0.06	0.26		1.00
H3				0.26	0.74								1.00
H4						0.71				0.22		0.07	1.00
H5							0.12	0.81	0.05				1.00
H6									0.73		0.08	0.19	1.00
Σv_c	1.96	2.21	1.92	1.93	2.11	1.86	1.84	2.18	2.00	1.97	1.95	1.92	

Таблица 2. Расчет сумм валентных усилий для катионов и анионов в структуре $\text{NaHSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{SeO}_3$.

	O1	O2	O3	O4	O5	O6	O7	O8	O9	O10	O11	O12	Σv_a
Na1		0.2	0.16	0.15	0.17		0.19				0.19		1.06
Se1	1.38	1.39		1.06									3.83
Se2			1.17			1.13				1.5			3.80
Se3							1.5	1.13				1.2	3.83
Se4					1.52				1.18		1.13		3.83
H1									0.73	0.21		0.06	1.00
H2								0.84	0.08				1.00
H3							0.29				0.71		1.00
H4	0.32											0.68	1.00
H5		0.29	0.71										1.00
H6				0.8	0.2								1.00
H7	0.08					0.86				0.08		0.06	1.00
Σv_c	1.78	1.88	2.04	2.01	1.89	1.99	1.98	1.97	1.99	1.78	2.03	2.00	

Таблица 3. Расчет сумм валентных усилий для катионов и анионов в структуре $Pb_2(ReO_4)_2(SeO_3)(H_2O)_2$.

	O1	O2	O3	O4	O5	O6	O7	O8	O9	O10	O11	OW1	OW2	\sum_{va}
Pb1	0.31	0.24	0.47	0.18				0.27	0.18		0.14	0.27		2.06
Pb2	0.23	0.41	0.32		0.32	0.13	0.14			0.27		0.17		1.99
Re1					1.71	1.76	1.73		1.76					6.96
Re2				1.68				1.71		1.79	1.76			6.94
Se1	1.25	1.33	1.33											3.91
H1A												0.79	0.21	1.0
H1B												0.82	0.18	1.0
H2A				0.09									0.91	1.0
H2B	0.15												0.85	1.0
\sum_{vc}	1.94	1.98	2.12	1.95	2.03	1.89	1.87	1.98	1.94	2.06	1.90	2.05	2.15	

Таблица 4. Расчет сумм валентных усилий для катионов и анионов в структуре $Pb_2(ReO_4)_2(HPO_3)(H_2O)_2$.

	O1	O2	O3	O4	O5	O6	O7	O8	O9	O10	O11	OW1	OW2	\sum_{va}
Pb1	0.36	0.16	0.51	0.18		0.06		0.28	0.17		0.13	0.26		2.12
Pb2	0.23	0.46	0.25	0.05	0.33	0.12	0.16			0.29		0.15		2.06
Re1					1.70	1.72	1.73		1.78					6.93
Re2				1.74				1.70		1.80	1.73			6.97
P1*	1.31	1.42	1.42											4.14
H1A												0.79	0.21	1.0
H1B												0.83	0.17	1.0
H2A				0.08									0.83	1.0
H2B	0.14												0.86	1.0
\sum_{vc}	2.04	2.04	2.18	2.05	2.03	1.90	1.89	1.98	1.95	2.09	1.86	2.03	2.07	

Таблица 5. Расчет сумм валентных усилий для катионов и анионов в структуре $\text{Pb}_4(\text{HSeO}_3)_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

	O1	O2	O3	O4	O5	O6	O7	O8	O9	O10	O11	O12	O13	O14	O15	OW1	OW2*	OW3*	OW4*	\sum_{vc}
Pb1		0.78	0.24	0.34	0.40						0.11	0.09				0.03↓→ 0.03↓	0.07	0.08		2.14
Pb2	0.39		0.25	0.38		0.24	0.14	0.17	0.13			0.21			0.16					2.07
Pb3	0.29		0.34		0.29	0.29		0.27			0.17			0.13	0.11	0.04↓→ 0.04↓	0.10	0.10		2.15
Pb4						0.39	0.60	0.30	0.22			0.16	0.16	0.15	0.14					2.12
Se1	1.32	1.28	1.27																	3.87
Se2				1.31	1.31	1.20														3.82
Se3							1.32	1.31	1.20											3.83
N1										1.80	1.63	1.55								4.98
N2													1.83	1.63	1.59					5.05
\sum_{va}	2.00	2.06	2.10	2.03	2.00	2.12	2.06	2.05	1.55	1.80	1.91	2.01	1.99	1.91	2.00	0.14	0.17	0.18	0	

Таблица 6. Расчет сумм валентных усилий для катионов и анионов в структуре $\text{Bi}_5(\text{Se}_2\text{O}_5)(\text{SeO}_3)_5\text{Cl}_3$

	O1	O2	O3	O4	O5	O6	O7	O8	O9	O10	O11	O12	O13	O14	O15	O16	O17	O18	O19	O20	Cl1	Cl2	Cl3	$\Sigma_{\text{вс}}$
Bi1				0,33				0,23	0,23		0,46	0,39					0,65		0,02	0,35	0,17	0,18		2,73
Bi2		0,35		0,38				0,56	0,56			0,28						0,26	0,38				0,13	2,86
Bi3	0,02		0,45		0,50		0,49			0,05	0,58					0,40				0,05	0,09	0,06 + 0,06		2,80
Bi4		0,38	0,31			0,57				0,25 +0,36			0,60	0,10					0,29		0,11			2,96
Bi5	0,59				0,26	0,02							0,23		0,20 + 0,44	0,34		0,46					0,20	2,75
Se1						0,08	1,36			1,29	0,02		0,01	1,02		0,02	0,03		0,01			0,01		3,84
Se2			1,41		1,21		0,03 + 0,01			0,10 + 0,01			1,26			0,01			0,01				0,02	4,08
Se3							0,05	0,01	0,05	0,01				0,92					1,29	1,54	0,01	0,03		3,90
Se4	1,32				0,09	0,01					1,12	1,31			0,01	0,01	0,02	0,01					0,04 + 0,01	3,93
Se5	0,01	0,01		1,28 + 0,01				1,21 + 0,01	1,41			0,09									0,01			4,05
Se6	0,02			0,10					0,01			0,01				1,24	1,38	1,21		0,03		0,01		4,02
Se7	0,07	1,26				1,20							0,01		1,38			0,01			0,01		0,02	3,97
$\Sigma_{\text{вс}}$	2,03	1,99	2,17	2,10	2,07	1,87	1,94	2,02	2,02	2,07	2,18	2,07	2,11	2,04	2,03	2,02	2,09	1,96	1,99	1,98	0,40	0,38	0,42	sum

Таблица 7. Координаты, тепловые параметры и суммы валентных усилий атомов в структуре $\text{Pb}_5\text{Cu}^+_4(\text{SeO}_3)_4\text{Br}_6$.

Atom	B.V.S.	x/a	y/b	z/c	Ueq	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pb1	1.98	0.20736(2)	0	0.24894(3)	0.01785(11)	0.02264(19)	0.0159(2)	0.01605(17)	0	0.00672(13)	0
Pb2	2.02	0.16141(2)	½	-0.00600(3)	0.01814(11)	0.01362(17)	0.0240(2)	0.01667(17)	0	0.00321(12)	0
Pb3	1.84	½	½	0	0.02900(15)	0.0163(3)	0.0468(4)	0.0229(3)	0	0.00256(19)	0
Br1	n/a	0.39943(6)	0	0.37459(8)	0.0276(2)	0.0227(5)	0.0316(7)	0.0267(5)	0	0.0020(4)	0
Br2	n/a	0.23400(6)	-½	0.39389(7)	0.0216(2)	0.0264(5)	0.0186(5)	0.0187(4)	0	0.0028(3)	0
Br3	n/a	0.05759(6)	0	0.37408(8)	0.0263(2)	0.0283(5)	0.0276(6)	0.0259(5)	0	0.0123(4)	0
Se1	4.08	0.05965(5)	-½	0.19334(6)	0.01231(18)	0.0127(4)	0.0141(5)	0.0102(3)	0	0.0027(3)	0
Se2	3.95	0.33617(5)	½	0.17530(6)	0.01321(19)	0.0131(4)	0.0121(5)	0.0135(4)	0	0.0011(3)	0
Cu1A1	n/a	½	0.281(2)	½	0.051(3)						
Cu1B2	n/a	0.4845(3)	0.2322(12)	0.5011(5)	0.050*						
Cu2A3	n/a	0.3480(6)	-0.227(2)	0.5045(7)	0.054(3)	0.064(4)	0.063(6)	0.043(3)	0.011(3)	0.028(3)	0.015(4)
Cu2B4	n/a	0.1512(7)	0.220(4)	0.5061(11)	0.065(4)	0.047(6)	0.069(9)	0.060(6)	-0.024(5)	-0.026(4)	0.029(5)
O1	2.13	-0.0283(4)	-0.500000	0.1124(6)	0.065(4)	0.012(4)	0.147(12)	0.031(4)	0	-0.005(3)	0
O2	1.81	0.1020(3)	-0.2667(9)	0.1393(3)	0.0213(10)	0.035(3)	0.009(2)	0.022(2)	0.0004(19)	0.0109(19)	0.000(2)
O3	2.10	0.3732(4)	0.500000	0.0633(6)	0.0295(17)	0.024(4)	0.034(5)	0.037(4)	0	0.020(3)	0
O4	1.95	0.2733(2)	0.2647(9)	0.1408(3)	0.0172(9)	0.020(2)	0.013(3)	0.019(2)	-0.0007(18)	0.0057(17)	-0.0048(19)

Таблица 8. Координаты, тепловые параметры и суммы валентных усилий атомов в структуре $\text{Pb}_8\text{Cu}^{2+}(\text{SeO}_3)_4\text{Br}_{10}$

Atom	B.V.S.	x/a	y/b	z/c	U_{eq}	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pb1	1.98	$\frac{1}{2}$	0.83257(5)	0	0.01835(17)	0.0219(3)	0.0123(3)	0.0208(4)	0	0.0025(3)	0
Pb2	1.94	0.35743(5)	0.87374(4)	0.38065(4)	0.01907(15)	0.0226(2)	0.0205(2)	0.0141(3)	-0.0033(2)	0.0016(2)	-0.0008(2)
Pb3	2.05	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0.31521(7)	0.02170(18)	0.0185(3)	0.0189(3)	0.0277(4)	0	0	0.0023(3)
Se1	4.01	0.26743(12)	0.63118(10)	0.12424(10)	0.0111(2)	0.0118(5)	0.0129(5)	0.0085(6)	-0.0019(5)	0.0008(4)	-0.0001(4)
Cu1	1.84	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	0.0097(5)	0.0110(11)	0.014(1)	0.0039(13)	0	0	0
Br1	1.02	0.55355(15)	0.72899(10)	0.21669(11)	0.0169(3)	0.0239(6)	0.0151(6)	0.0117(6)	-0.0020(4)	-0.0015(5)	-0.0010(5)
Br2	0.73	$\frac{1}{2}$	0.66049(15)	$\frac{1}{2}$	0.0235(4)	0.0420(10)	0.0150(8)	0.0134(9)	0	0.0054(10)	0
Br3	0.89	0.68809(14)	0.98878(14)	0.84773(12)	0.0225(3)	0.0187(6)	0.0316(8)	0.0171(7)	0.0015(6)	0.0033(5)	0.0000(6)
O1	2.02	0.3614(9)	0.5139(7)	0.1150(8)	0.0142(17)	0.016(4)	0.016(4)	0.011(4)	-0.002(4)	0.002(4)	0.003(4)
O2	2.02	0.3227(11)	0.6948(8)	0.0140(9)	0.020(2)	0.023(4)	0.022(5)	0.016(6)	0.006(4)	-0.003(4)	-0.009(4)
O3	2.05	0.1120(10)	0.5803(8)	0.0782(8)	0.0140(19)						

Таблица 9. Координаты, тепловые параметры и суммы валентных усилий атомов в структуре $\text{Pb}_5\text{Cu}^{2+}(\text{SeO}_3)_4(\text{Br},\text{Cl})_4$

Atom	B.V.S.	x/a	y/b	z/c	U_{eq}	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pb1	1.88	0.10398(2)	0.03948(6)	0.17919(2)	0.01721(10)	0.01567(16)	0.02082(18)	0.01594(16)	-0.00114(12)	0.00520(11)	-0.00082(12)
Pb2	1.95	0.26854(2)	-0.00104(6)	0.36598(2)	0.01843(10)	0.01670(17)	0.02071(18)	0.01799(16)	0.00148(12)	0.00409(12)	0.00436(12)
Pb3	2.24	0	0.53164(8)	$\frac{1}{4}$	0.01513(11)	0.0138(2)	0.0177(2)	0.0145(2)	0.000	0.00454(15)	0.000
Se1	3.88	0.16593(3)	0.48374(13)	0.32764(6)	0.01303(17)	0.0119(4)	0.0143(4)	0.0136(4)	-0.0009(3)	0.0043(3)	-0.0009(3)
Se2	3.92	0.04406(3)	-0.01365(13)	0.41225(5)	0.01190(16)	0.0104(3)	0.0138(4)	0.0112(4)	0.0013(3)	0.0020(3)	0.0004(3)
Cu1	1.85	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0.0135(3)	0.0137(6)	0.0144(7)	0.0131(6)	0.0042(5)	0.0046(5)	-0.0004(5)
X1	0.82	0.30042(4)	0.48992(16)	0.47167(7)	0.0214(4)	0.0195(5)	0.0191(6)	0.0275(6)	-0.0003(4)	0.0095(4)	-0.0008(3)
X2	0.77	0.10159(6)	0.5124(3)	0.53341(12)	0.0221(5)	0.0171(8)	0.0229(9)	0.0268(9)	-0.0005(6)	0.0060(6)	0.0000(6)
O1	1.90	0.1844(2)	0.7268(11)	0.2691(4)	0.0197(13)	0.016(3)	0.018(3)	0.025(3)	0.005(2)	0.005(3)	-0.003(2)
O2	2.01	0.0662(2)	0.9088(11)	0.3131(4)	0.0209(13)	0.020(3)	0.028(3)	0.021(3)	-0.001(3)	0.016(2)	-0.002(3)
O3	2.05	0.1992(2)	0.2630(11)	0.2746(4)	0.0189(13)	0.013(3)	0.022(3)	0.022(3)	-0.001(2)	0.005(2)	0.006(2)
O4	2.00	-0.0023(2)	0.2143(10)	0.3761(4)	0.0191(13)	0.013(3)	0.018(3)	0.027(3)	0.006(2)	0.006(2)	0.002(2)
O5	2.05	-0.0061(2)	0.7661(10)	0.4093(4)	0.0158(12)	0.015(3)	0.019(3)	0.013(3)	0.006(2)	0.004(2)	-0.005(2)
O6	2.08	0.1009(2)	0.4126(11)	0.2674(4)	0.0203(13)	0.007(3)	0.022(3)	0.031(3)	-0.005(3)	0.005(2)	-0.002(2)