

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(СПбГУ)

Институт наук о Земле
Кафедра кристаллографии

Гришаев Василий Юрьевич

**Кристаллохимические особенности новых соединений с селенитными
группами**

Выпускная квалификационная работа
по основной образовательной программе (шифр ВМ.5833.2021)
«Структурная минералогия и материаловедение»
по направлению подготовки 05.03.01 «Геология»

Научный руководитель:
проф., д.г.-м.н. Сийдра О.И..

Заведующий кафедрой:
проф., д.г.-м.н. Золотарев А.А.

Рецензент:
Чаркин Д.О.
доц., д.х.н.

Санкт-Петербург

2023

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛОХИМИИ СЕЛЕНИТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ	5
ГЛАВА 1. КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ НОВЫХ БЕЗВОДНЫХ ГАЛОГЕНИД-СЕЛЕНИТОВ СВИНЦА И МЕДИ	8
1.1 Синтез новых соединений	8
1.2 Монокристалльный рентгеноструктурный эксперимент	9
1.3 Кристаллические структуры	13
ГЛАВА 2. КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ НОВЫХ ПОЛИМОРФНЫХ МОДИФИКАЦИЙ СЛОИСТЫХ ГИДРОСЕЛЕНИТОВ МЕДИ С СОЛЕВЫМИ ВКЛЮЧЕНИЯМИ.....	19
2.1 Синтез новых соединений	19
2.2 Монокристалльный эксперимент	21
2.3 Инфракрасная спектрометрия	24
2.4 Кристаллические структуры	25
ГЛАВА 3. КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СЕЛЕНИТ-НИТРАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ	31
3.1 Синтез новых соединений	31
3.2 Монокристалльный рентгеноструктурный эксперимент	32
3.3 Кристаллические структуры	35
ГЛАВА 4. КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПЕРРЕНАТ-СЕЛЕНИТОВ И ФОСФИТОВ СВИНЦА	40
4.1 Синтез новых соединений	40
4.2 Монокристалльный эксперимент	41
4.3 Рентгенодифракционные исследования поликристаллических образцов	44
4.4 Инфракрасная спектроскопия	46
Кристаллические структуры	48
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	54
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	58
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	71
АННОТАЦИЯ	77

Введение

Атом Se обладает шестью валентными электронами на внешней электронной оболочке - конфигурация $[Ar]3d^{10}4s^24p^4$. В зависимости от физико-химических условий, наибольшей устойчивостью обладают степени окисления 2-, 4+, 6+.

Эффективный ионный радиус $Se^{2-}/Se^{4+}/Se^{6+}$ и $S^{2-}/S^{4+}/S^{6+}$ равен 1.98/1.11/1.17Å и 1.84/0.54/0.43Å, соответственно (Shannon & Prewitt, 1970). Ионный радиус Se^{4+} и Se^{6+} почти в два раза больше ионного радиуса S^{4+} и S^{6+} . Сходство ионных радиусов Se^{2-} (1.98Å) и S^{2-} (1.84Å) позволяет реализацию замещений Se^{2-} и S^{2-} в халькогенидных минералах (Fischer & Zemann, 1978). Количество известных на сегодня селенидных минералов в три раза больше, чем кислородосодержащих видов.

Генезис кислородсодержащих минералов селена может идти по двум путям (Krivovichev et al., 2019, 2020). Первый – это минералообразование под воздействием водных растворов в зонах окисления сульфидных руд, проходящее при стандартных значениях давления и температур в пределах их сезонных колебаний (Charykova & Krivovichev, 2017). Второй путь – образование безводных соединений под действием высоких температур (сотни градусов цельсия) в зонах вулканической активности. При этом селениты и галогениды зачастую выступают в роли транспортного агента в газотранспортных реакциях, протекающих в fumarолах (Filatov et al., 1992). Таким образом, в fumarолах вулкана Толбачик (Камчатский полуостров, Россия) встречаются безводные селениты, среди которых софиит $Zn_2(SeO_3)Cl_2$ (Semenova et al., 1992), аллохалкосеит $Cu^+Cu^{2+}_5PbO_2(SeO_3)_2Cl_5$ (Krivovichev et al. 2006). и прюиттит $KPb_{1.5}Cu_6Zn(SeO_3)_2O_2Cl_{10}$ (Shuvalov et al. 2013).

Наиболее устойчивая степень окисления Se^{4+} встречается в диоксиде SeO_2 , селенистой кислоте H_2SeO_3 и селенитном анионе SeO_3^{2-} и его производных: диселените $Se_2O_5^{2-}$ и гидроселените $HSeO_3^-$. В случае введения дополнительных катионов в систему степень конденсации ионов подвержена существенному влиянию pH (Kovrugin et al., 2015a, 2017a). В кислой среде катион Se^{4+} является довольно сильным окислителем (Takeno, 2005). Также селенитные минералы включают в себя широкий ряд металлов (Krivovichev et al., 2019), более растворимы в воде, чем сульфиты (Séby et al., 2001) и легче сорбируются на поверхности почвы, но обладают меньшей биодоступностью, чем селенаты.

Значительная часть селенитных минералов содержит медь. На сегодняшний день минералы, содержащие гидроселенит-анион, не известны, однако синтетические соединения рассмотрены в настоящей работе ввиду их богатой кристаллохимии. Типичными для безводных fumarольных селенитов являются оксокомплексы меди. Среди примеров данных минералов можно выделить францисит $[Cu_3BiO_2](SeO_3)_2Cl$ (Pring et al., 1990), хлороменит

[Cu₉O₂](SeO₃)₄Cl₆ (Krivovichev et al., 1998), георгбокиит α -[Cu₅O₂](SeO₃)₂Cl₂ (Krivovichev et al., 1999), бернсит KСd[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 KРb_{0.5}Cu[PbCu₅O₂]Zn(SeO₃)₂Cl₁₀ (Shuvalov et al., 2013) и никсоболевит [Cu₇O₂](SeO₃)₂Cl₆ (Vergasova et al., 2014), образующиеся в fumarолах в результате газотранспортных процессов при температурах порядка 500-1000°C (Krivovichev et al., 2020; Missen et al., 2020).

Se является типичным побочным продуктом переработки медных и сульфидных руд. В промышленности его извлекают в форме диоксида из нерастворимого осадка медного анода, образованного в результате рафинирования меди, получаемой из руд и концентратов, который содержит от 5 до 25% Se и небольшую примесь Te (Hoffmann 1989). Добыча ведется преимущественно из сульфидных руд Cu, Ni или Pb. Минералы селена, в свою очередь, в основном обнаружены в гидротермальных месторождениях (Grundmann & Förster, 2017), а также в зонах окисления рудных месторождений (Charykova & Krivovichev, 2017; Krivovichev et al., 2017), однако промышленного значения практически не имеют.

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

Особенности кристаллохимии селенитных соединений

Анион (Se⁴⁺O₃)²⁻ формирует тригонально-пирамидальный комплекс, в котором селен обладает зонтичной координацией и находится в апикальной вершине. С учетом стереохимически-активной неподеленной электронной пары (E) координацию селена можно представить как ψ -тетраэдр [SeO₃E]²⁻. При образовании гидроселенит-аниона протонируется одна из кислородных вершин с образованием Se⁴⁺O₂(OH)⁻, в отличие от HSO₃⁻, где сосуществуют обе таутомерные формы (H-SO₃⁻ и SO₂OH⁻). При переходе из раствора в кристаллическую решетку анион HSeO₃⁻ часто сохраняется как структурная единица, но во многих случаях конденсируется в диселенит-анион Se₂O₅²⁻ (у сульфитов эта реакция протекает практически всегда). С присоединением еще одного иона водорода формируется электронейтральная молекула селенистой кислоты Se⁴⁺O(OH)₂. Протонирование атома кислорода увеличивает длину связи Se - O примерно на ~0.2Å.

Исследования этого достаточно обширного класса соединений начались около 30 лет назад, однако изучение в целом производится весьма выборочно, поэтому данных для систематического анализа сравнительно немного. На наш взгляд, это связано с синтетическими трудностями при получении как однофазных образцов, так и

монокристаллов, пригодных для структурного анализа. Относительно подробно изучены лишь нормальные и относительно простые по составу кислые селениты и их со-кристаллы с селенистой кислотой.

На сегодняшний день в базе данных Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) известно более 2000 кислородсодержащих соединений Se, среди которых около половины – селениты. Жесткость координации селена позволяет использовать селенитную группу как отдельный структурный блок, на распределение которого в структуре зависит от положения водородных связей и ориентации неподеленных пар. Наличие в структурах атомов галогена предполагает конденсацию неподеленных пар в непосредственной близости с галогеном ввиду ее галофильности. Альтернативное объяснение состоит в достаточно сильном кулоновском притяжении между положительно заряженным Se^{IV} и анионом галогена, которое действует даже на относительно больших расстояниях.

Анионы, содержащие неподеленные пары при центральном атоме, не обладают центром симметрии, что при определенных обстоятельствах может приводить к образованию нецентросимметричных кристаллических структур. Отсутствие центра симметрии кристаллической структуры является необходимым условием проявления диэлектрических и нелинейно-оптических свойств. Присутствие «односторонних» полиэдров и «граничных поверхностей», «выстланных» 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 2014, 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), ввиду несимметричности координационного окружения, а также катионы с ярко выраженным ян-теллеровским эффектом (Jahn and Teller, 1937). В данной работе представлены 3 соединения, содержащие двухвалентные катионы меди и свинца.

Атом Pb обладает четырьмя электронами на внешней оболочке конфигурацией $[\text{Xe}]4f^{14}5d^06s^26p^2$. 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 вкупе 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 a,b). Из всех катионов *d*-металлов Cu^{2+} , по-видимому, обладает наиболее структурно-нежесткой координационной сферой.

Соединения, представленные в данной работе, можно разделить на две группы: 1) соединения, содержащие селенитные анионы SeO_3^{2-} , и 2) соединения, содержащие содержат одно- или двукратно протонированные селенитные анионы, в структурах которых наблюдаются сложные системы водородных связей. К первой группе относятся соединения, содержащие катионы Cu^{2+} и Pb^{2+} , которые преимущественно входят в структуру в составе низкоразмерных фрагментов с участием селенитных групп, с атомами кислорода которых они образуют прочные ковалентные связи; связи с галогеном более ионные и слабые. Такой тип структур может являться устойчивым к изменению химического состава, а также проявлять различные нелинейные физические свойства. Ко второй группе относятся так называемые «слоистые гидроселениты», структуры которых содержат незаряженные слои $[M(HSeO_3)_2]$ ($M = Cu$, намного реже Co , Zn , Cd), которые, как правило, «декорируются» галогенид- или нитрат-анионами. Наиболее подробно изучены соединения меди состава $(AX)[Cu(HSeO_3)_2]$ ($A = Na$, K , NH_4 , Rb , Cs ; $X = Cl$, Br) (Charkin et al., 2019; Markovski et al., 2019, 2020 a,b). Структура слоев образована водородно-связанными димерами $(HSeO_3)_2^{2-}$, 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^+ .

Глава 1. Кристаллохимические особенности новых безводных галогенид-селенитов свинца и меди

1.1 Синтез новых соединений

До недавнего времени селенит-бромиды меди и свинца являлись слабо охарактеризованным классом соединений. Работа (Siidra et al. 2018) позволила несколько расширить данное семейства с помощью синтеза соединений в запаянных под вакуумом кварцевых ампулах методом химической газотранспортной реакции. Было описано 9 новых соединений, большинство из которых представляли собой новые структурные типы. В природе известно несколько селенит-хлоридных минералов, содержащих медь и свинец: прюиттит $KPb_{1.5}Cu_6Zn(SeO_3)_2O_2Cl_{10}$ (Shuvalov et al. 2013), аллохалкоселит $Cu^+Cu^{2+}_5PbO_2(SeO_3)_2Cl_5$ (Krivovichev et al. 2005), обнаруженные в fumarолах вулкана Толбачик, а также саррабусит $Pb_5Cu(SeO_3)_4Cl_4$ (Campostrini et al. 1999, Gemmi M. et al. 2012), найденный в зоне окисления свинцово-мышьяковых руд в Бакку-Лоцци. Однако ни одного селенит-бромида свинца и меди в природных соединениях не обнаружено, что можно прежде всего связать с рассеянностью брома в природе. Следует также учитывать относительно невысокую термическую устойчивость высшего бромида меди. 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) fumarольного происхождения и ермаковит, $(NH_4)(As_2O_3)_2Br$ (Karpenko et al. 2022), образованный в результате природного угольного пожара.

Интерес к детальному изучению селенитов меди обусловлен, в частности, магнитными свойствами, обнаруженными у ряда представителей этого семейства (Zhang et al. 2010; Verdonosov et al. 2018; Vadritdinov et al. 2018). Кристаллохимически данные соединения отличаются тем, 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, для многих сложных селенит-галогенидов меди получение однофазных поликристаллических образцов представляет собой весьма нетривиальную синтетическую задачу.

Синтез новых соединений проводился с использованием особо чистых реактивов фирмы Vekton. Для получения $Pb_5Cu^+_4(SeO_3)_4Br_6$, $Pb_8Cu^{2+}(SeO_3)_4Br_{10}$ и $Pb_5Cu^{2+}(SeO_3)_4(Br,Cl)_4$ 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 запаянные под вакуумом кварцевые ампулы рубки длиной 140 мм и внутренним диаметром 5 мм. Ампулы помещали в печь с приоткрытой дверцей и выдерживали при 400°C в течение 2 недель. Таким образом создавался градиент температур порядка 50°C , способствующий переносу вещества из горячего конца в холодный. Кристаллы новых соединений были обнаружены в более холодных частях ампул.

Полученные соединения во многом 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 образца и невозможности выделения объемного образца, иных исследований, помимо монокристалльных, не проводилось.

1.2 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 стеклянном волоске под оптическим микроскопом Leika 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 1.1. $\text{Pb}_5\text{Cu}^{+4}(\text{SeO}_3)_4\text{Br}_6$ кристаллизуется в моноклинной сингонии, пространственная группа $C2/c$, $a = 24.590(6)\text{\AA}$, $b = 5.5786(14)\text{\AA}$, $c = 14.248(4)\text{\AA}$, $\beta = 102.883(7)^\circ$, $V = 1905.3(9)\text{\AA}^3$. $\text{Pb}_8\text{Cu}^{2+}(\text{SeO}_3)_4\text{Br}_{10}$ кристаллизуется в ромбической сингонии, пространственная группа $I222$, $a = 9.5893(5)\text{\AA}$, $b = 12.4484(9)\text{\AA}$, $c = 12.7927(6)\text{\AA}$, $V = 1527.08(15)\text{\AA}^3$. $\text{Pb}_5\text{Cu}^{2+}(\text{SeO}_3)_4(\text{Br},\text{Cl})_4$ кристаллизуется в моноклинной сингонии, пространственная группа $C2/m$, $a = 17.7248(14)\text{\AA}$, $b = 5.5484(5)\text{\AA}$, $c = 12.7010(10)\text{\AA}$, $\beta = 103.398(2)^\circ$, $V = 1215.08(17)\text{\AA}^3$.

Таблица 1.1. 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 $\text{Pb}_5\text{Cu}^{2+}(\text{SeO}_3)_4(\text{Br},\text{Cl})_4$.

	$\text{Pb}_5\text{Cu}^+{}^4(\text{SeO}_3)_4\text{Br}$	$\text{Pb}_8\text{Cu}^{2+}(\text{SeO}_3)_4\text{Br}_{10}$	$\text{Pb}_5\text{Cu}^{2+}(\text{SeO}_3)_4(\text{Br},\text{Cl})_4$
	6		
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)	MoK α , 0.71073	MoK α , 0.71073	MoK α , 0.71073
Общее число рефлексов	3911	7859	9259
Число независимых рефлексов	1448	1808	1976
$F > 4\sigma(F)$			
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 1.2. Таблица длин связей(Å) в кристаллических структурах $Pb_5Cu^+_4(SeO_3)_4Br_6$ и $Pb_8Cu^{2+}(SeO_3)_4Br_{10}$.

$Pb_5Cu^+_4(SeO_3)_4Br_6$				$Pb_8Cu^{2+}(SeO_3)_4Br_{10}$			
Pb1-O4	2.481(4) ×2	Cu2A...Cu2B	0.32(3)	Pb1-O2	2.422(10) ×2	Cu-O1	1.990(9) ×4
Pb1-O2	2.532(5) ×2	Cu2A-Br1	2.416(11)	Pb1-Br1	3.1001(15) ×2	Cu-O2	2.967(11) ×4
Pb1-Br2	3.3023(6) ×2	Cu2A-Br2	2.498(9)	Pb1-Br3	3.2906(16) ×2		
Pb1-Br3	3.3954(10)	Cu2A-Br3	2.505(12)	Pb1-Br3	3.4631(16) ×2	Se-O2	1.702(11)
Pb1-Br1	3.4085(11)	Cu2A-Br2	2.652(11)			Se-O1	1.720(9)
		Cu2B-Br3	2.401(15)	Pb2-O3	2.562(10)	Se-O3	1.723(10)
Pb2-O1	2.433(7)	Cu2B-Br2	2.458(14)	Pb2-O2	2.573(11)	Se-Br1	3.2264(19)
Pb2-O2	2.663(4) ×2	Cu2B-Br1	2.479(18)	Pb2-O3	2.608(10)	Se-Br1	3.3730(18)
Pb2-O4	2.710(4) ×2	Cu2B-Br2	2.751(16)	Pb2-O3	2.641(10)	Se-Br3	3.449(2)
Pb2-O4	2.721(4) ×2			Pb2-O1	2.730(9)		
Pb2-O3	2.897(2) ×2	Se1-O1	1.656(7)	Pb2-Br3	3.2830(17)		
		Se1-O2	1.717(5) ×2	Pb2-Br1	3.3442(15)		
Pb3-O3	2.557(6) ×2	Se1-Br2	3.5199(12)	Pb2-Br2	3.3537(16)		
Pb3-O2	2.666(5) ×4	Se1-Br3	3.6063(8) ×2	Pb2-Br1	3.4172(15)		
Pb3-O1	3.212(4) ×4						
		Se2-O3	1.699(7)	Pb3-O1	2.890(10) ×2		
Cu1A...Cu1B	0.390(12)	Se2-O4	1.707(5) ×2	Pb3-Br3	3.0231(14) ×2		
Cu1A-Br3	2.414(6) ×2	Se2-Br2	3.6493(13)	Pb3-Br2	3.0951(14) ×2		
Cu1A-Br1	2.615(7) ×2	Se2-Br1	3.7477(9) ×2	Pb3-Br1	3.1587(14) ×2		
Cu1B-Br1	2.322(7)						
Cu1B-Br1	2.623(5)						
Cu1B-Br3	2.414(6)						
Cu1B-Br3	2.731(7)						

Таблица 1.3. 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. et al. 2012 Ручное уточнение	Саррабусит $\text{Pb}_5\text{Cu}(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_4$ Gemmi M. et al. 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)}.

1.3 Кристаллические структуры

В кристаллической структуре $Pb_5Cu^+_4(SeO_3)_4Br_6$ имеются 2 симметрично-независимые позиции Se^{4+} , координируемые тремя атомами кислорода с образованием зонтичных групп SeO_3E (E – стереохимически активная неподеленная пара электронов). 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 $Pb1 - O2$ и $Pb1 - O4$ близки и составляют 2.532 Å и 2.481Å соответственно. $Pb2$ симметрично окружен 9 атомами кислорода с расстояниями $Pb2 - O1$, $Pb2 - O2$, $Pb2 - O3$, $Pb2 - O4$ равными 2,432, 2.663, 2.897 и 2.720Å 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 2,666Å от центрального атома и $O3$ с расстоянием 2.556Å, а плоский квадрат – атомами $O1$ с расстоянием $Pb3 - O1$ равным 3.212Å (см. рис.1.1) Атом Cu^+ при этом сильно разупорядочен, находится в тетраэдре $CuBr_4$ в 2 расщепленных позициях (см. Таблицу 1.2 и Таблицу 1.3).

Соединение $Pb_5Cu^+_4(SeO_3)_4Br_6$ относится к новому структурному типу. селенитные группы и свинец за счет сильных ковалентных связей $Pb - O$ концентрируются в слой $Pb_5(SeO_3)_4^{2+}$. 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; Mayerova et al. 2006). Тетраэдры $CuBr_4$, соединенные по ребрам, образуют бесконечный ионный слой $[Cu^+_4Br_6]^{2-}$, построенный по маккинавитному (анти-глетовому) типу с упорядочением вакансий Cu^+ , чередующийся с предыдущим. (см. рис. 1.2). Эта структура представляет собой «заполненный» вариант структуры $SrLn_4(TeO_3)_4Cl_6$ (Charkin et al 2023)

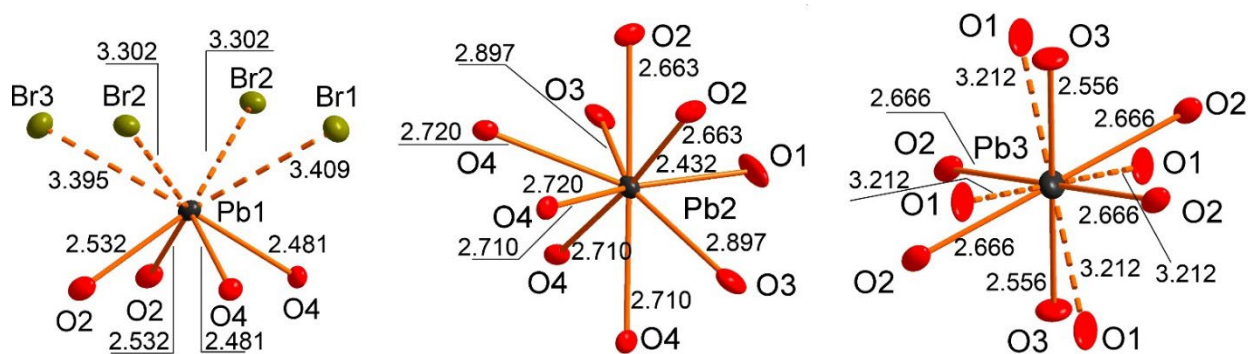


Рис. 1.1 Координационное окружение атомов Pb^{2+} и Cu^+ в структуре

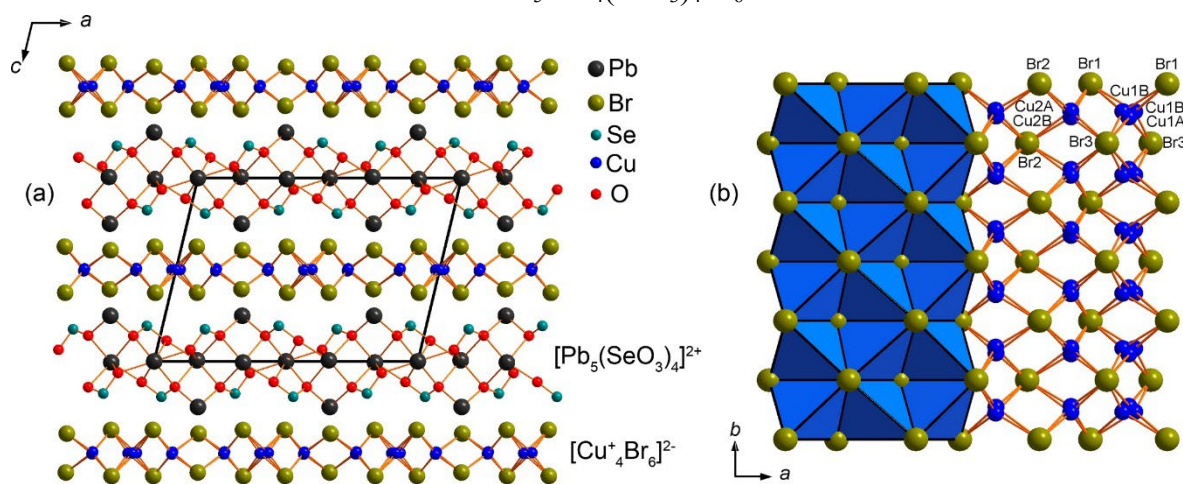
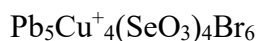


Рис. 1.2. Общая проекция кристаллической структуры $Pb_5Cu^+_4(SeO_3)_4Br_6$ (a). Слой $[Cu^+_4Br_6]^{2-}$ в структуре $Pb_5Cu^+_4(SeO_3)_4Br_6$ (b)

Кристаллическая структура $Pb_8Cu^{2+}(SeO_3)_4Br_{10}$ 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 $Pb1$ находится в искаженной тетрагонально-призматической координации и окружен 2 атомами $O2$ с расстоянием 2.422\AA и 6 атомами брома. Расстояние $Pb1 - Br1$ равняется 3.100\AA , а расстояние $Pb1 - Br3$ составляет 3.291\AA для одной пары атомов и 3.463\AA для другой. Окружение $Pb2$ несимметрично и состоит из 3 атомов кислорода и 4 атомов брома, атомы кислорода расположены в одной полусфере, атомы галогена – в другой. Расстояние $Pb2 - O1$ составляет 2.730\AA , $Pb2 - O2 - 2.573\text{\AA}$, а расстояние $Pb2 - O3$ имеет 3 значения: 2.562 , 2.608 и 2.641\AA . Расстояние $Pb2 - O1$ также имеет 2 значение: 3.344\AA и 3.417\AA , $Pb2 - Br2$ равно 3.354\AA , а $Pb2 - Br3 - 3.283\text{\AA}$. 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 $Cu1 - O1$ составляют 1.990\AA , а аксиальные $Cu1 - O2$ равны 2.967\AA . Такой редкий

тип координации называют [4 + 4]. (рис. 1.3) Он наблюдался ранее в нескольких структурах фосфатов меди (Anderson et al. 1981; Escobar et al. 2006; Senga and 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).

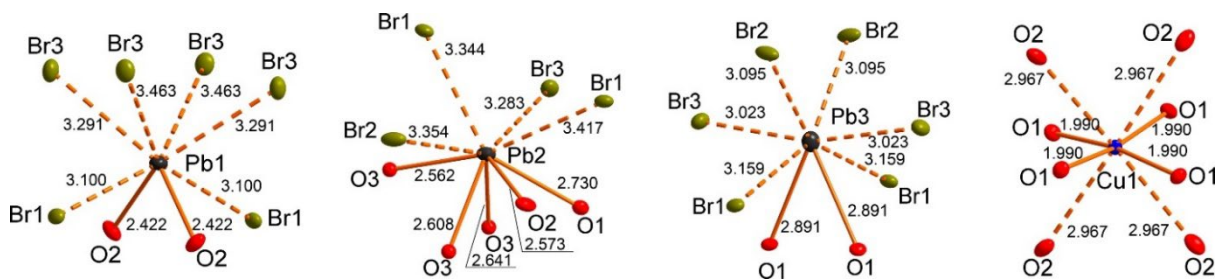


Рис. 1.3. Координационное окружение атомов Pb^{2+} и Cu^{2+} в структуре $\text{Pb}_8\text{Cu}^{2+}(\text{SeO}_3)_4\text{Br}_{10}$

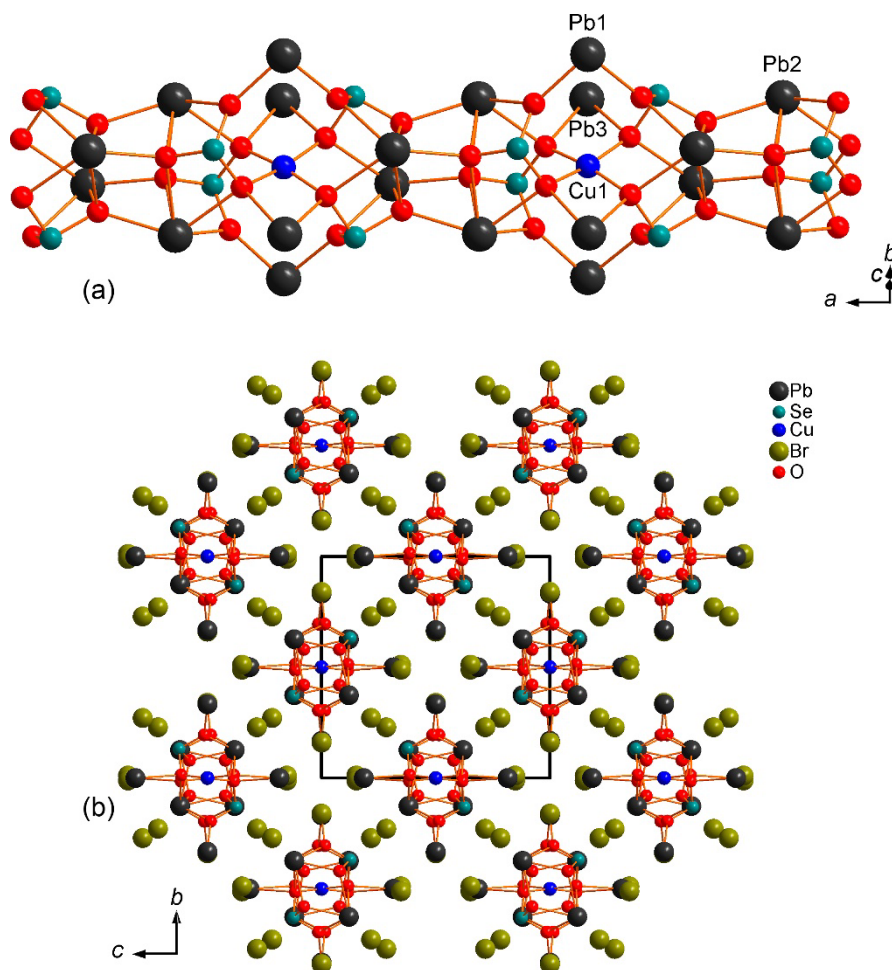


Рис. 1.4. Цепочка $[\text{Pb}_5\text{Cu}^{2+}_4(\text{SeO}_3)_4]^{6+}$ в структуре $\text{Pb}_8\text{Cu}^{2+}(\text{SeO}_3)_4\text{Br}_{10}$ (а). Общая проекция кристаллической структуры $\text{Pb}_8\text{Cu}^{2+}(\text{SeO}_3)_4\text{Br}_{10}$ (б)

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 $[\text{Pb}_5\text{Cu}^{2+}_4(\text{SeO}_3)_4]^{6+}$ 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 (рис. 1.4).

Соединение $\text{Pb}_5\text{Cu}^{2+}(\text{SeO}_3)_4(\text{Br,Cl})_4$, является смешанным хлоридно-бромидным синтетическим аналогом минерала саррабусита, (Gemmi et al., 2011). 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 3.242Å и 3.532Å. 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 октаэдра, в данной структуре сжат (1.952 Å против 2.370 Å и 2.438 Å). 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 волборгита $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Ginga et al. 2021) и характеризуется сильным Ян-Теллеровским эффектом (Burns and 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 (рис. 1.5)

Это приводит к тому, что атомы свинца, окруженные селенитными группами, образуют группы $[\text{Pb}_5(\text{SeO}_3)_4]^{2+}$, которые соединяются в слой $[\text{Pb}_8(\text{SeO}_3)_4]^{8+}$, где преобладают ковалентные связи, а неподеленные пары селена направлены по обе стороны слоя. В свою очередь свинец координируется атомами галогена, расположенными в межслоевом пространстве, связи в котором носят преимущественно ионный характер. Стоит также

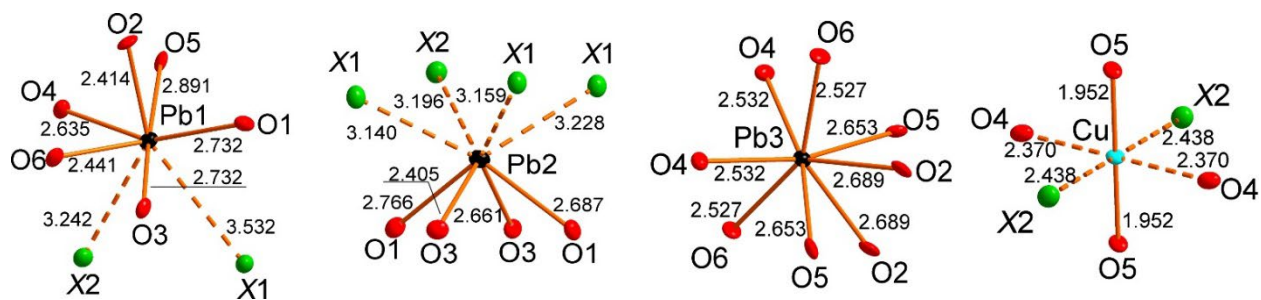


Рис. 1.5. Координационное окружение атомов Pb^{2+} и Cu^{2+} в структуре синтетического сарабусита $\text{Pb}_5\text{Cu}^{2+}(\text{SeO}_3)_4(\text{Br},\text{Cl})_4$

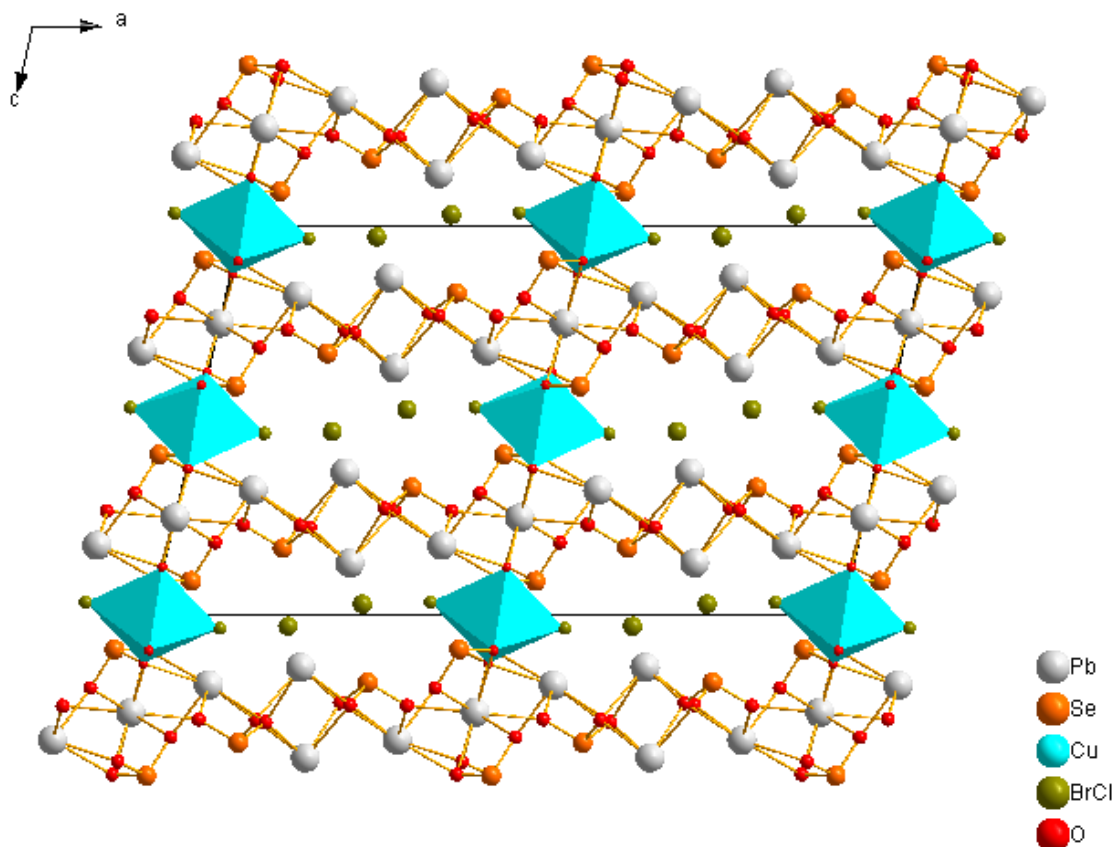


Рис. 1.6. Общая проекция кристаллической структуры синтетического аналога сарабусита $\text{Pb}_5\text{Cu}^{2+}(\text{SeO}_3)_4(\text{Br},\text{Cl})_4$

отметить атом меди, располагающийся также в межслоевом пространстве, но при этом координируемый кислородами селенитных групп и связывающий оба ковалентных слоя жестким мостиком (рис. 1.6).

Данные, полученные нами в настоящей работе, показывают существенные различия с табличными данными в работе (Gemmi et al., 2011, см. Таблицу 1.3) 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., 2011). Данные, полученные нами, имеют лучший фактор достоверности $R_1 = 0.026$ относительно фактора сходимости структуры минерала ($R \approx 0.30$), таким образом дают возможность более точно рассмотреть координационное окружение некоторых элементов, в первую очередь меди и считать структуру минерала решенной.

Глава 2. Кристаллохимические особенности новых полиморфных модификаций слоистых гидроселенитов меди с солевыми включениями

2.1 Синтез новых соединений

Один из наиболее успешных среди неорганических соединений подходов в проектировании слоистых структур основывается на сочетании катионов с неподеленной электронной парой и галогенид анионов, а также их кристаллохимических аналогов, таких как нитраты. Использование в структуре катионов переходных металлов часто приводит к кристаллизации соединений, проявляющих низкоразмерный магнетизм (Asai and Kiriya, 1973; Verdonosov et al., 2013), а также другим интересным свойствам. К настоящему времени известно несколько семейств соединений, основанных на двумерных строительных блоках, среди которых можно отметить арсениты, селениты и теллуриды. Анионы арсенита и селенита, в отличие от теллурида, способны находиться в частично или даже полностью протонированной форме (Tellgren and Liminga 1974; Vinogradova 1981; Shuvalov et al. 1984; Sheldrick and Häusler 1985, 1987; Effenberger et al. 1990), приводя к образованию системы водородных связей, и которые можно рассматривать как молекулярные неорганические полимеры. (Markovski et al. 2020a). Вероятно, наиболее многочисленным и тщательно изученным является семейство гидроселенитов меди на основе нейтральных 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 $(\text{AX})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]$ (A = щелочной металл, за исключением Li, и катион аммония; $X = \text{Cl}, \text{Br}$) показало, что природа галогенид-аниона не оказывает существенного влияния на структуру, а размер катиона сильно влияет на параметры слоя (AX). Таким образом катионы натрия и калия образуют 2 различные моноклинные структуры, причем калиевое соединение изоструктурно $(\text{RbX})[\text{Zn}(\text{HSeO}_3)_2]$ (Spirovski et al., 2007). Более крупные катионы рубидия, цезия и аммония приводят к образованию ромбических модификаций, изоструктурных первому описанному представителю 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.

Все представители семейства гидроселенитов меди были получены путем медленного выпаривания сильноокислых водных растворов при комнатной температуре, что обычно приводит к получению многофазных продуктов, поскольку соответствующий галогенид одновалентного или двухвалентного катиона присутствует 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 at 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 герметичных кремнеземных трубках методом химической газотранспортной реакции (Kovrugin at al., 2015). Однако пересмотр поликристаллической массы после хранения в закрытом сосуде в течение года во избежание полного высыхания выявило присутствие еще одного типа окрашенных кристаллов (желтовато-зеленых), которые, как выяснилось, принадлежат к новому полиморфу 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. Синтезы данной серии были выполнены и кристаллы предоставлены студентами Химического факультета МГУ Д.Н. Дмитриевым и Т.А. Омельченко.

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 at al., 2019) после выдерживания около года в закрытом сосуде Эппендорфа под небольшим количеством маточного раствора при комнатной температуре. (рис. 3.1)

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 на электроплитке (не выше 45 °C). Как и в предыдущих случаях, цвет растворов постепенно менялся по мере испарения при комнатной температуре с голубоватого на зеленый и желтоватый; зеленые и синие игольчатые кристаллы образовывались в течение трех-пяти недель.

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

Качественный электронный микрондовый анализ двух 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).

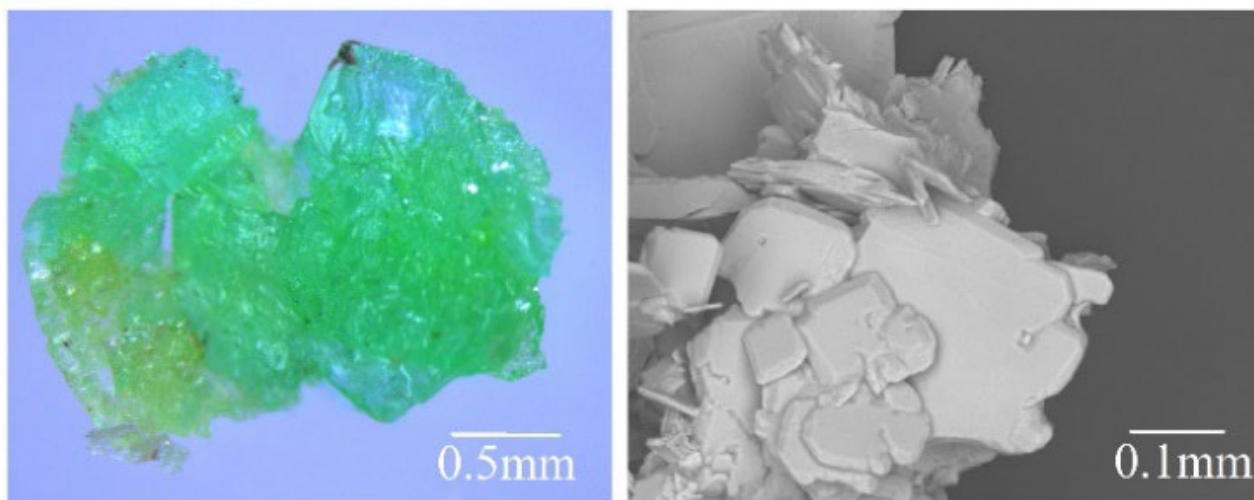


Рис. 3.1. Микрофотографии кристаллов $(\text{NaCl})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]\text{-II}$ (светло-зеленые) и $(\text{NaCl})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]\text{-I}$ (голубые), сделанные на оптическом (слева) микроскопе и сканирующем электронном (справа) микроскопе.

2.2 Монокристалльный эксперимент

Монокристаллические рентгеновские данные о новых соединениях были собраны с помощью 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 интегрированы и скорректированы с учетом поглощения с применением модели типа Multiscan 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 $1,00 \pm 0,005 \text{ \AA}$. Экспериментальные параметры приведены в таблице 2.1, а выбранные 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.

	(NaCl)[Cu(HSeO ₃) ₂]-II	(NaCl)[Cu(HSeO ₃) ₂]-III
пр. Гр.	<i>P2/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)
β , °	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 (Å)	MoK α	MoK α
Общее число рефлексов	2528	45315
Число независимых рефлексов $F > 4\sigma(F)$	805	6474
<i>R</i> ₁	0.014	0.038
<i>wR</i> ₂	0.037	0.060
Gof on <i>F</i> ²	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%

2.3 Инфракрасная спектроскопия

Инфракрасный спектр образца $(\text{NaCl})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]\cdot\text{II}$ 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 рис. 2.1.

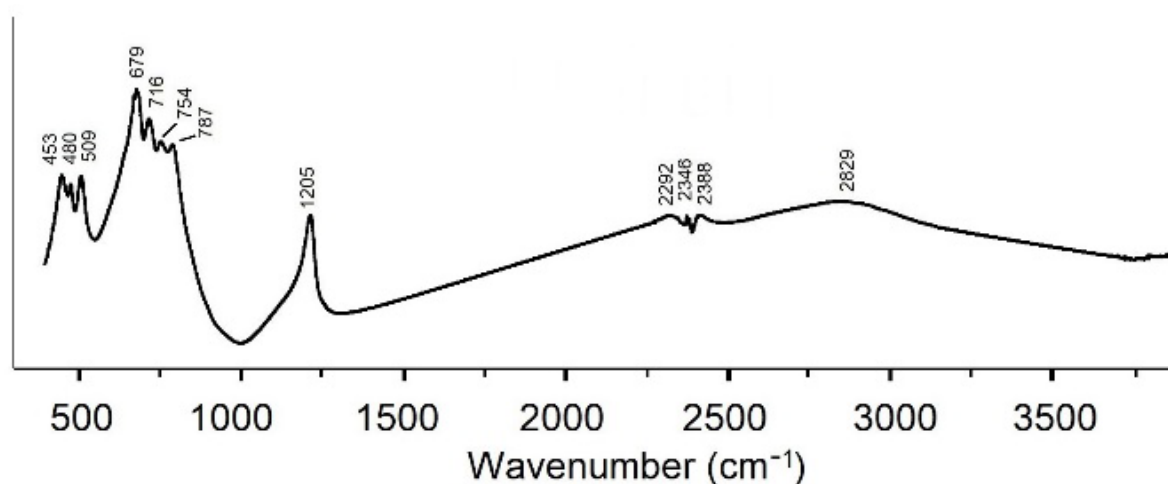


Рис. 2.1. Инфракрасный спектр поглощения $(\text{NaCl})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]\cdot\text{II}$

Полосу 453 cm^{-1} можно условно отнести к валентным колебаниям Cu – O по аналогии с катионом $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ (Berger 1976). Деформационные колебания Cu – 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). Колебания растяжения связей Se - O обычно лежат в диапазоне $754-679 \text{ cm}^{-1}$ (Valkonen et al., 1986; Kretzschmar et al., 2015), в то время как моды Se - OH наблюдаются при 480 cm^{-1} (Nakamoto, 2009). Полосы при $2829 - 2292 \text{ cm}^{-1}$ соответствуют колебаниям O - H.

2.4 Кристаллические структуры

В структуре $(\text{NaCl})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]$ -II катионы Na^+ координированы 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 Cu^{2+} образует октаэдр $[4 + 2]$ со смешаннолигандной координацией CuO_4Cl_2 , образованный плоским квадратом с расстояниями $\text{Cu}-\text{O}$ в диапазоне $1.976(1) \text{ \AA} - 2.029(1) \text{ \AA}$ и двумя более длинными апикальными связями $\text{Cu} - \text{Cl}$ в диапазоне $2.6058(9) \text{ \AA} - 2.7765(9) \text{ \AA}$. Таким образом, структура $(\text{NaCl})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]$ -II отличается от структуры $(\text{KCl})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]$, где расстояния между связями $\text{Cu} - \text{Cl}$ составляют $2.623(5) \text{ \AA}$ и $3.184(1) \text{ \AA}$, т.е. ян-теллеровское искажение октаэдра $\text{trans-CuO}_4\text{Cl}_2$ 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 $[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]$ больше, и образование мостиков $\text{Cu} - \text{Cl} - \text{Cu}$, по всей видимости, невозможно. Кроме того, расстояния $\text{Cu} - \text{Cu}$ внутри слоя $[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]$ больше в $(\text{KCl})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]$ по сравнению с $(\text{NaCl})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]$ -II. (см. рис. 2.2а и 2.3а)

Атомы селена находятся в ψ -тетраэдрах SeO_3E ; различие в расстояниях $\text{Se} - \text{O}$ обусловлено протонированием одной вершины группы SeO_3 . Расстояния $\text{Se} - \text{O}$ и $\text{Se} - \text{OH}$, равные 1.70 \AA и 1.75 \AA , незначительно варьируются в пределах данного семейства.

В более сложной структуре $(\text{NaCl})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]$ -III пять симметрично независимых катионов Na^+ имеют два типа координационных окружения, которые сильно отличаются от таковых в $(\text{NaCl})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]$ -II. 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 многогранников $\text{NaO}_2(\text{OH})_2\text{Cl}_2$, 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 $2.859(2) - 2.969(2) \text{ \AA}$, что заметно меньше по сравнению с $3.3302(6) \text{ \AA}$ у $(\text{NaCl})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]$ -II. (рис. 2.2b и 2.3c-d)

Все четыре симметрично независимых атома Cu в $(\text{NaCl})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]$ -III координируются четырьмя атомами кислорода на одинаковых расстояниях $\text{Cu} - \text{O} \approx 1.95 \text{ \AA}$, 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 $\text{Cu} - \text{Cl}$ лежат в диапазоне $2.694(1) - 2.870(1) \text{ \AA}$; октаэдры CuO_4Cl_2 имеют общие вершины Cl , образующие 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). (рис. 2.6)

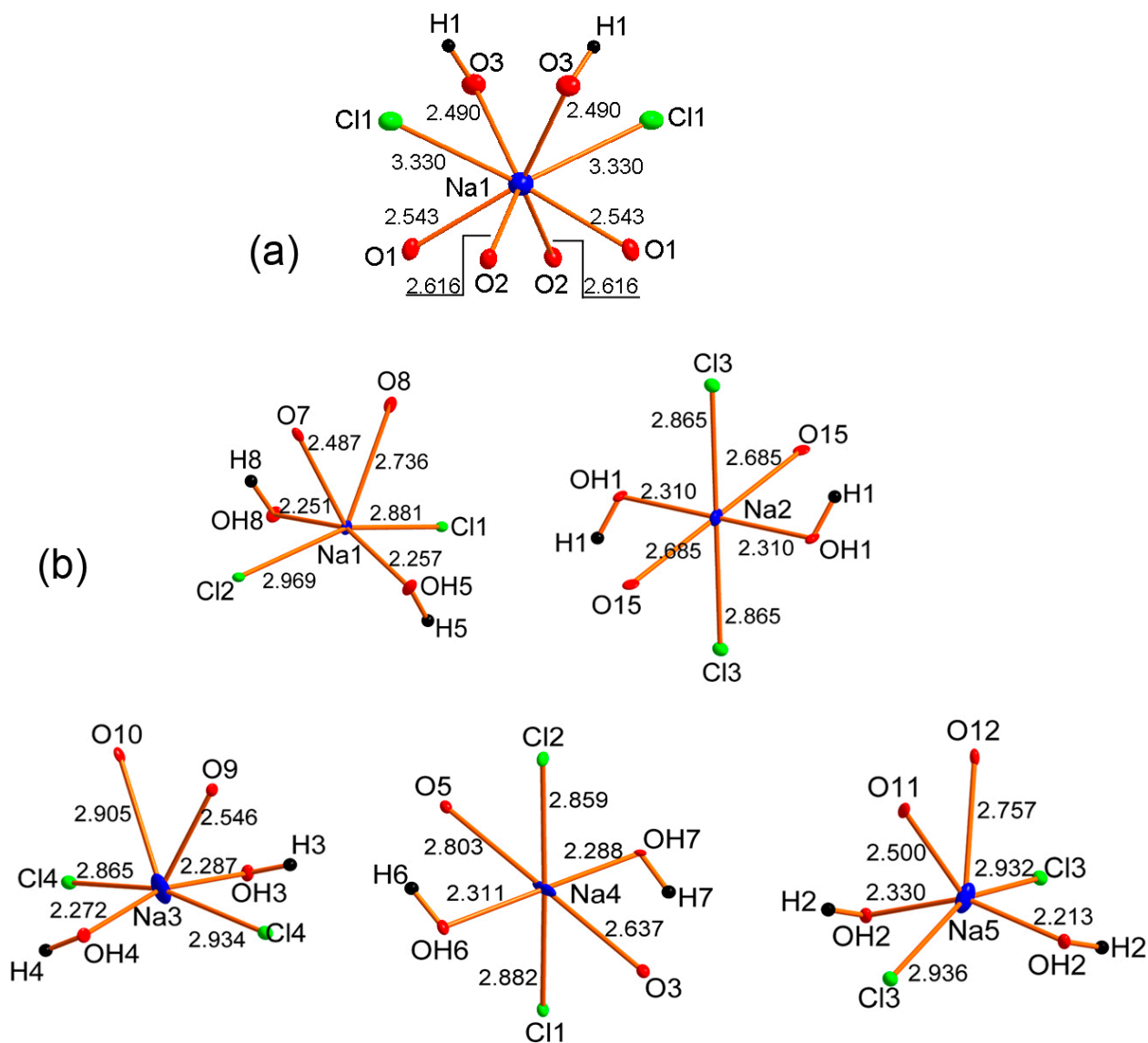


Рис. 2.2. Координационное окружение катионов Na^+ в структурах $(\text{NaCl})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]\text{-II}$ (a) и $(\text{NaCl})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]\text{-III}$ (b)

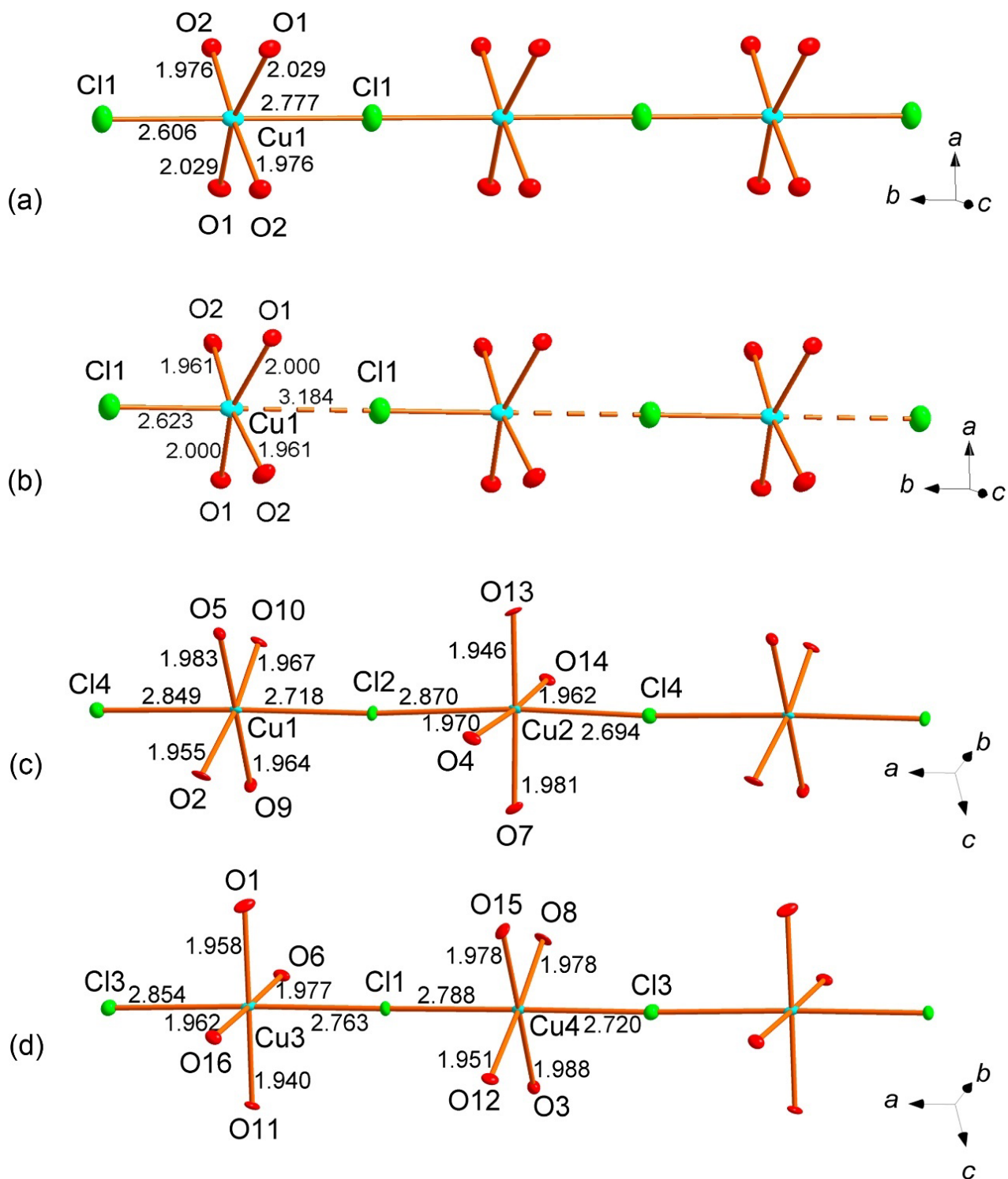


Рис. 2.3. Координационное окружение атомов Na и Cu в структурах (NaCl)[Cu(HSeO₃)₂]-II (a), (KCl)[Cu(HSeO₃)₂] (Markovski et al 2020, (b)) и (NaCl)[Cu(HSeO₃)₂]-III (c и d)

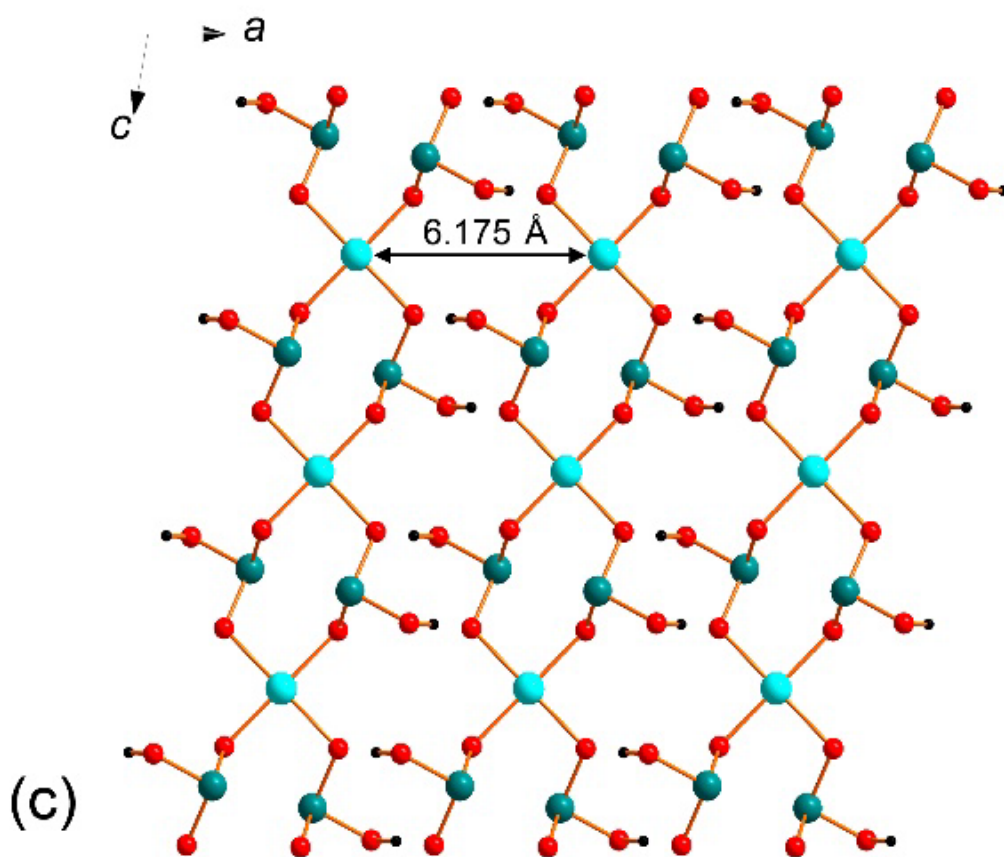
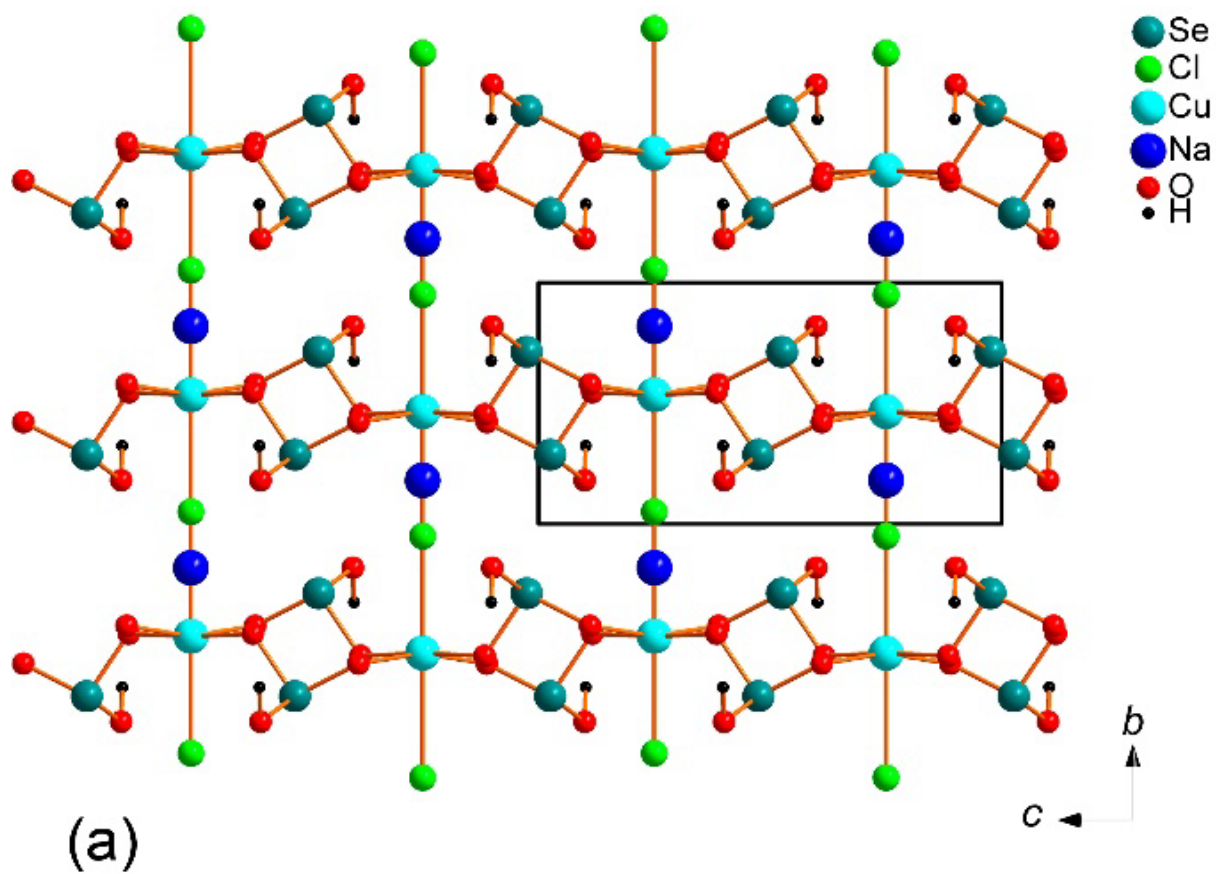


Рис. 2.4. Общая проекция структуры $(\text{NaCl})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]\text{-II}$ (a) и слой $[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]^0$ в структуре $(\text{NaCl})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]\text{-II}$

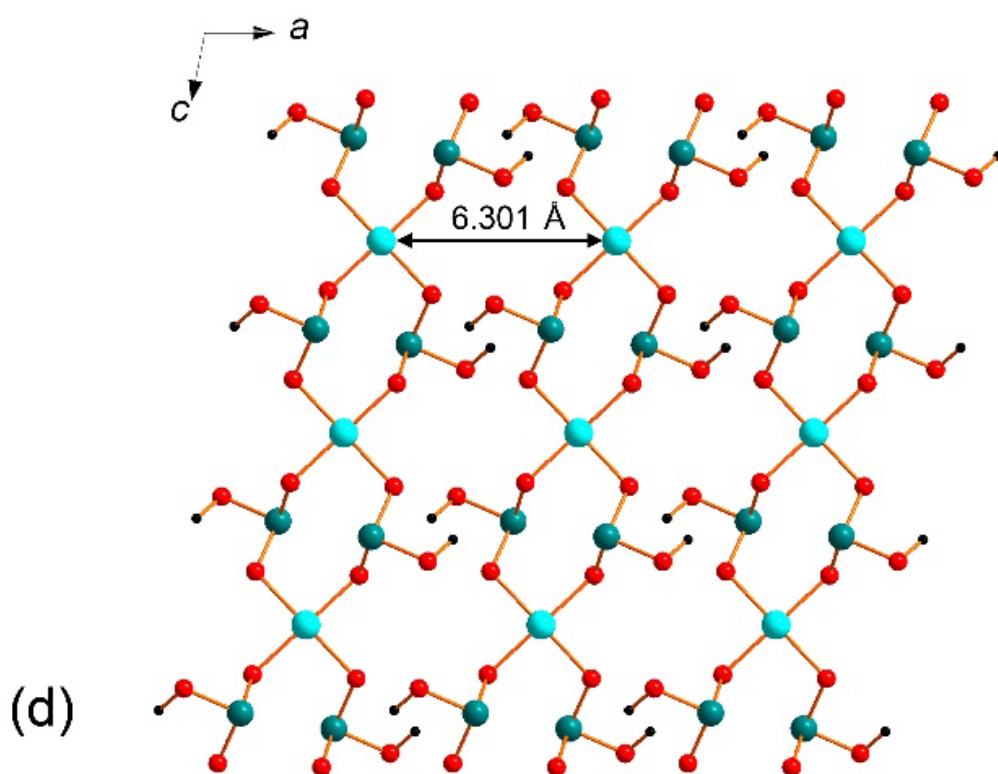
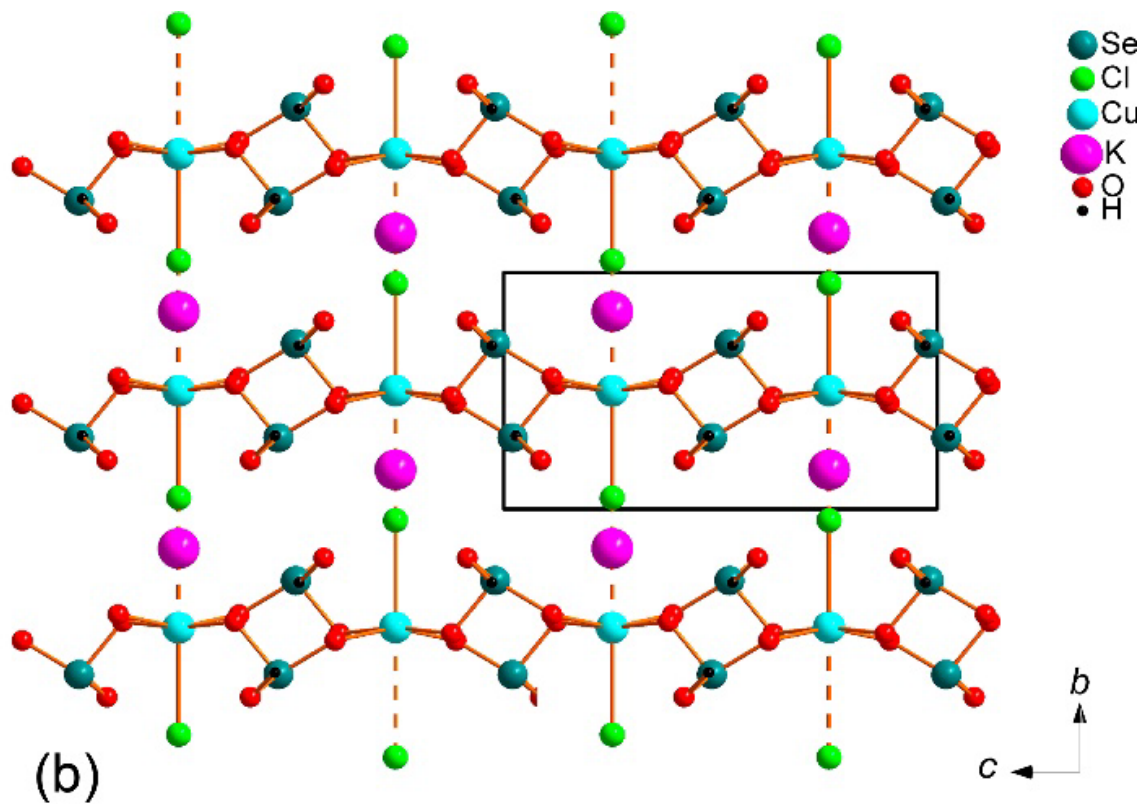


Рис. 2.4. Общая проекция структуры $(\text{KCl})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]$ (a) и слой $[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]^0$ в структуре $(\text{KCl})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]$

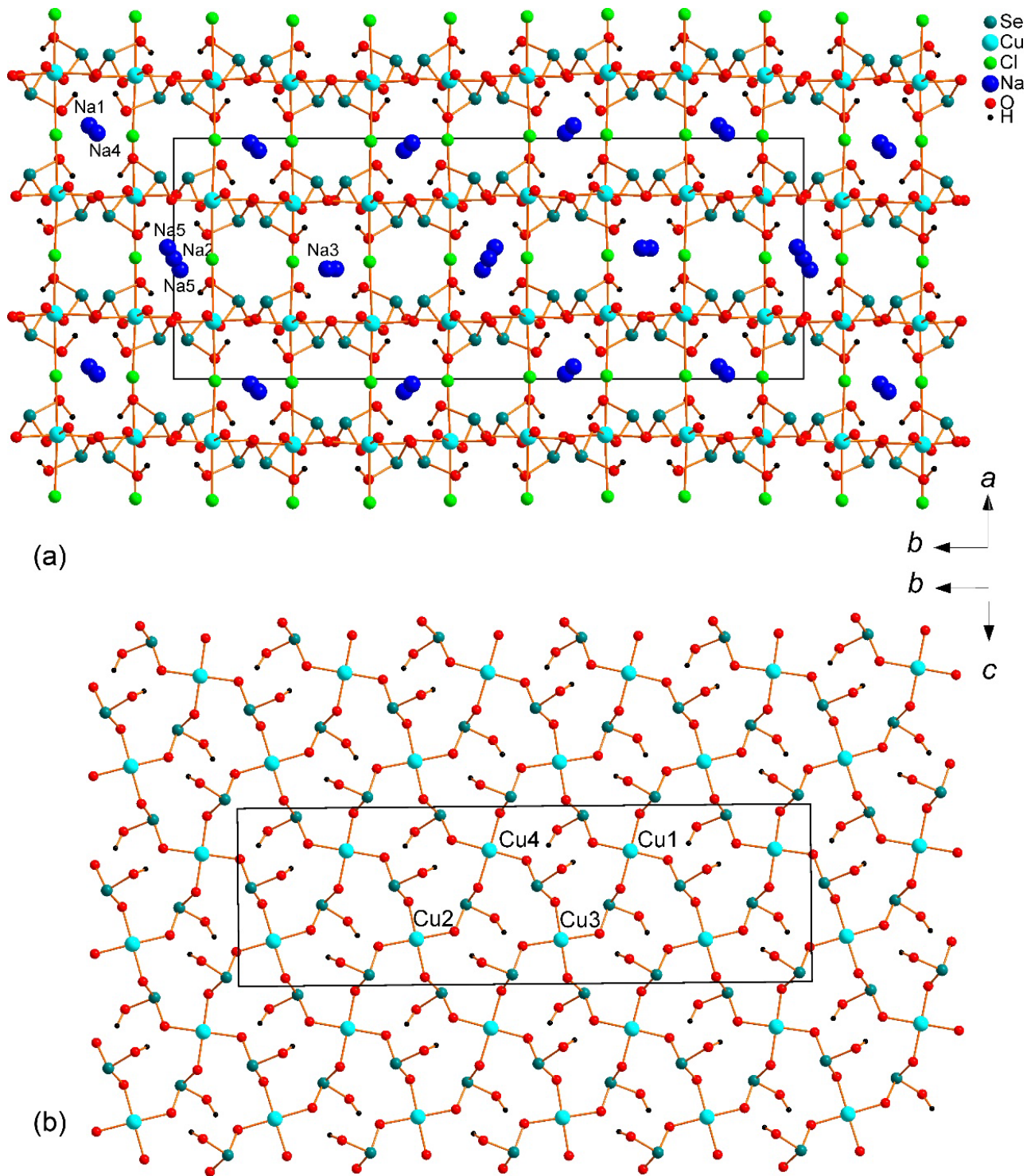


Рис. 2.6. Общая проекция структуры $(\text{NaCl})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]\text{-III}$ (a) и слой $[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]^0$ в структуре $(\text{NaCl})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]\text{-III}$

Глава 3. Кристаллохимические особенности селенит-нитратов щелочных металлов

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 at al 2022, Chisholm at al 1999) и нелинейно-оптическая активность (Nelmes at al 1984), куда меньшее внимание уделялось структурам, содержащим нейтральные молекулы доноров водородной связи. Селенистая кислота является составляющей таких кислых солей, как $M^I HSeO_3 \cdot nH_2SeO_3$ (M^I – щелочной металл, катион таллия или аммония, $n = 1-3$) (Soda at al 1969, Loub at al 1992, Chomniplan at al 1977, Lehmann at al 1971, Tellgren at al 1973, Hiltunen at al 1987, Vinorgadova at al 1974, Tellgren at al 1974, Shuvalov at al 1984), проявляющих сегнетоэлектрические свойства, а также более сложных соединений, например, $Na_2SeO_4 \cdot H_2SeO_3 \cdot H_2O$ (Baran at al 1991), которое обладает нецентросимметричной структурой. Среди химически родственных соединений, таких как гидроселениты меди, нитраты ведут себя как аналоги галогенид-анионов (Charkin at al 2019, Markovski at 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. В качестве исходной шихты для получения $KNO_3 \cdot 3H_2SeO_3$ использовались 1 ммоль KNO_3 и 3 ммоль H_2SeO_3 , которые растворялись в 9 мл дистиллированной воды и подкислялись 1мл 1М HNO_3 для подавления диссоциации селенистой кислоты как существенно более сильной, чем селенистая и трифторуксусная (Levanov at al 2017, Wilcox at al 1925), используемая для синтезов соединений данной серии, и сравнительно летучая (Wang at al 2023, Charkin at al 2019). В течение нескольких недель из образовавшейся матрицы с повышенной вязкостью выпадали кристаллы как целевых, так и исходных соединений. 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. При поиске натриевого аналога вместо целевой фазы образовались кристаллы известного соединения

$\text{NaHSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{SeO}_3$, которые были идентифицированы по параметрам элементарной ячейки (Loub at al 1992). В нашем случае удалось уточнить кристаллическую структуру до существенно более низких значений факторов достоверности.

Автор выражает благодарность студентам лаборатории направленного неорганического синтеза Химического факультета МГУ Тимофею Омельченко и Дмитриеву Дмитрию за предоставление синтетических образцов исследуемых соединений.

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 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 при охлаждении до 120К. Структура решена прямыми методами. Параметры эксперимента и уточнения приведены в таблице. Конечная модель уточнена изотропно, позиции водорода уточнены с помощью дифференциального Фурье анализа электронной плотности, расстояния O - H скорректированы до $1.00 \pm 0.005 \text{ \AA}$. Параметры структур приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1. 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)	MoK α , 0.71073	MoK α , 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 3.2. 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)		

3.3 Кристаллические структуры

В структуре $\text{KNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{SeO}_3$ содержится 1 симметрично независимая позиция K^+ , 1 позиция N^{5+} и 3 позиции Se^{4+} . 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. 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 псевдогексагональную 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 2_1 и находящиеся друг относительно друга в заторможенной конформации. Устойчивость структуры обеспечивается за счет образования водородных связей между нитрат-анионами и атомами водорода гидроксогрупп селенистой кислоты, расположенными по «стенкам» канала (рис. 3.1).

Известно, что селенистая кислота является относительно сильным донором водородной связи (Soda at al 1969, Loub at al 1992, Chomniplan at al 1977, Lehmann at al 1971, Tellgren at al 1973, Hiltunen at al 1987, Vinorgadova at al 1974, Tellgren at al 1974, Shuvalov at al 1984, Baran at al 1991, Markovski at al 2020, Wang at al 2023, Charkin at al 2019, Markovski at 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

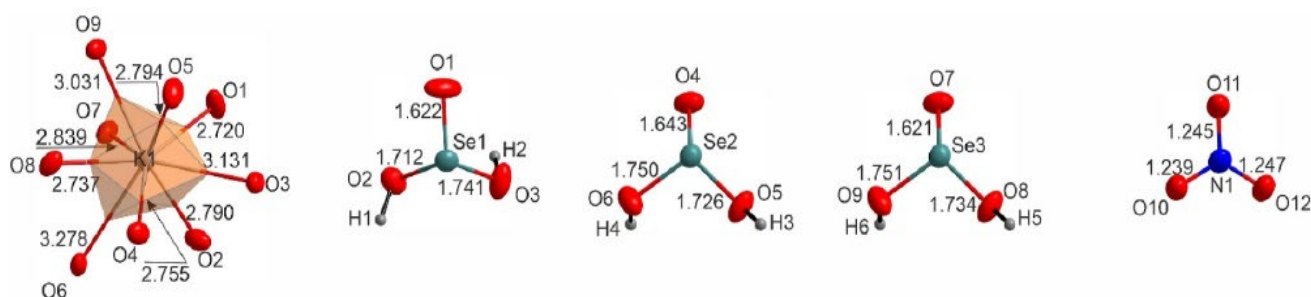


Рис. 3.1. Координационное окружение атомов К (а), Se (b) и N (c) в структуре $\text{KNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{SeO}_3$

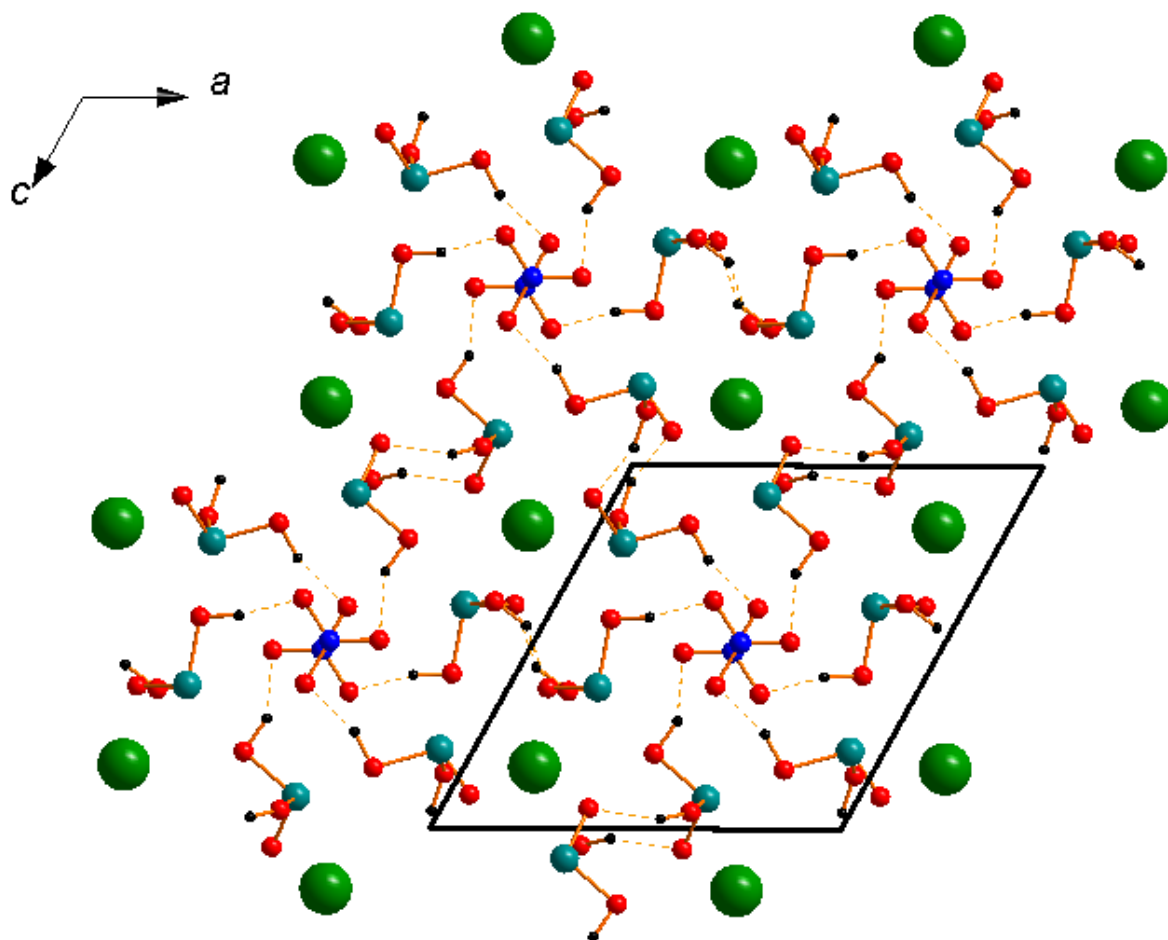


Рис. 3.2. Общая проекция структуры $\text{KNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{SeO}_3$

слоистых гидроселенитов меди (Charikin at al 2019, Markovski at 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 центросимметричной гексагональной структуры. (рис. 3.2 и 3.4)

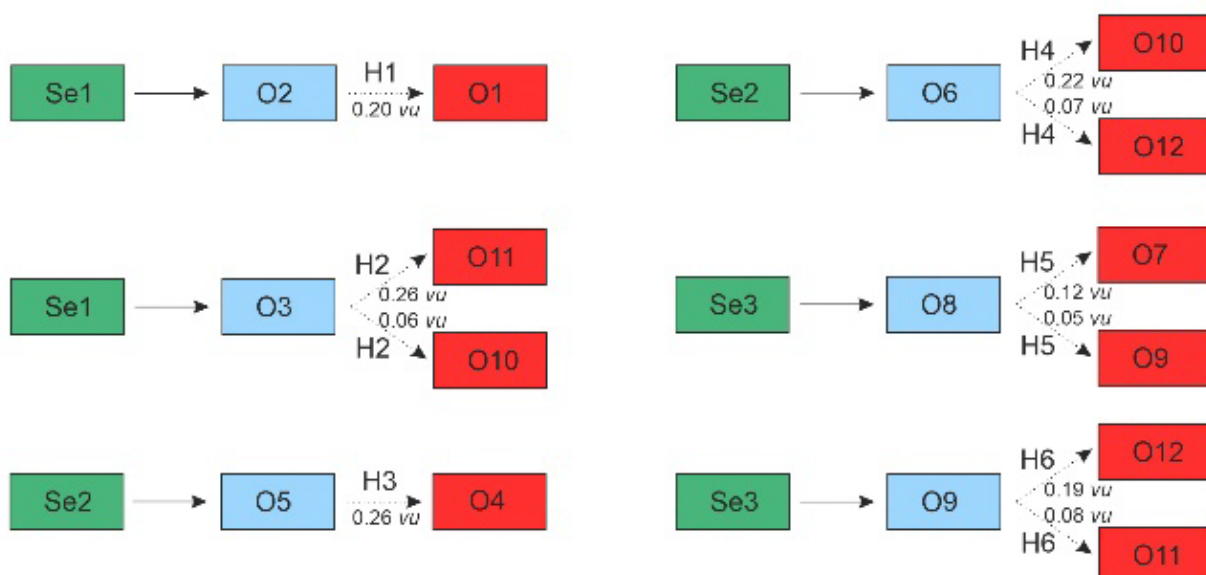


Рис. 3.3. Система водородных связей в структуре $\text{KNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{SeO}_3$

В структуре $\text{NaHSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{SeO}_3$ различают 1 позицию катиона Na^+ и 3 позиции Se^{4+} , среди которых Se1 относится к гидратированному анионной группе 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. (рис. 3.4)

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 соединяется слой, и структура $\text{NaHSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{SeO}_3$ представляет собой псевдо-двумерный каркас (рис. 3.5).

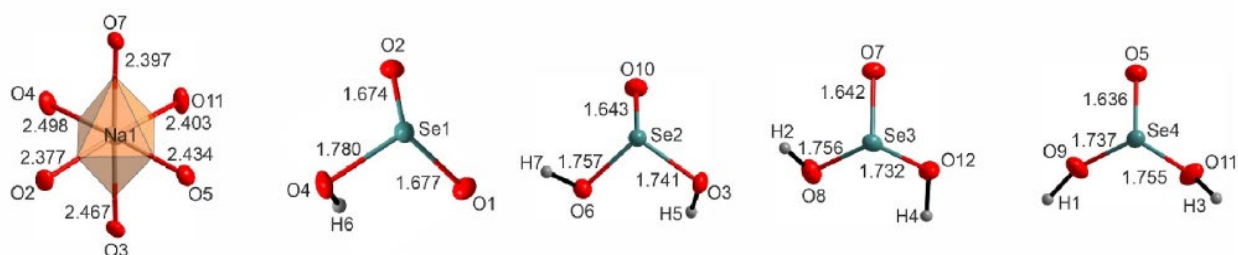


Рис. 3.4. Координационное окружение атомов Na и Se в структуре $\text{NaHSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{SeO}_3$

Водородная связь в структуре $\text{NaHSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{SeO}_3$ ответственна за соединение $[\text{Na}(\text{HSeO}_3) \cdot (\text{H}_2\text{SeO}_3)_3]$, преобразуя цепочки в слои, которые соединяются в каркас другим набором водородных связей. В то же время анионы HSeO_3^- не участвуют в образовании водородных связей подобно $\text{Ca}(\text{HSeO}_3)\text{Cl}$, медь-гидроселенитным и родственным им составам (Markovski et al 2020, Wang et al 2023, Kurtz et al 1968). Очевидно, молекула H_2SeO_3 с большей поляризацией связи $\text{O} - \text{H}$ 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 $\text{O} - \text{H}$, так что они становятся более полярными. (рис. 3.6)

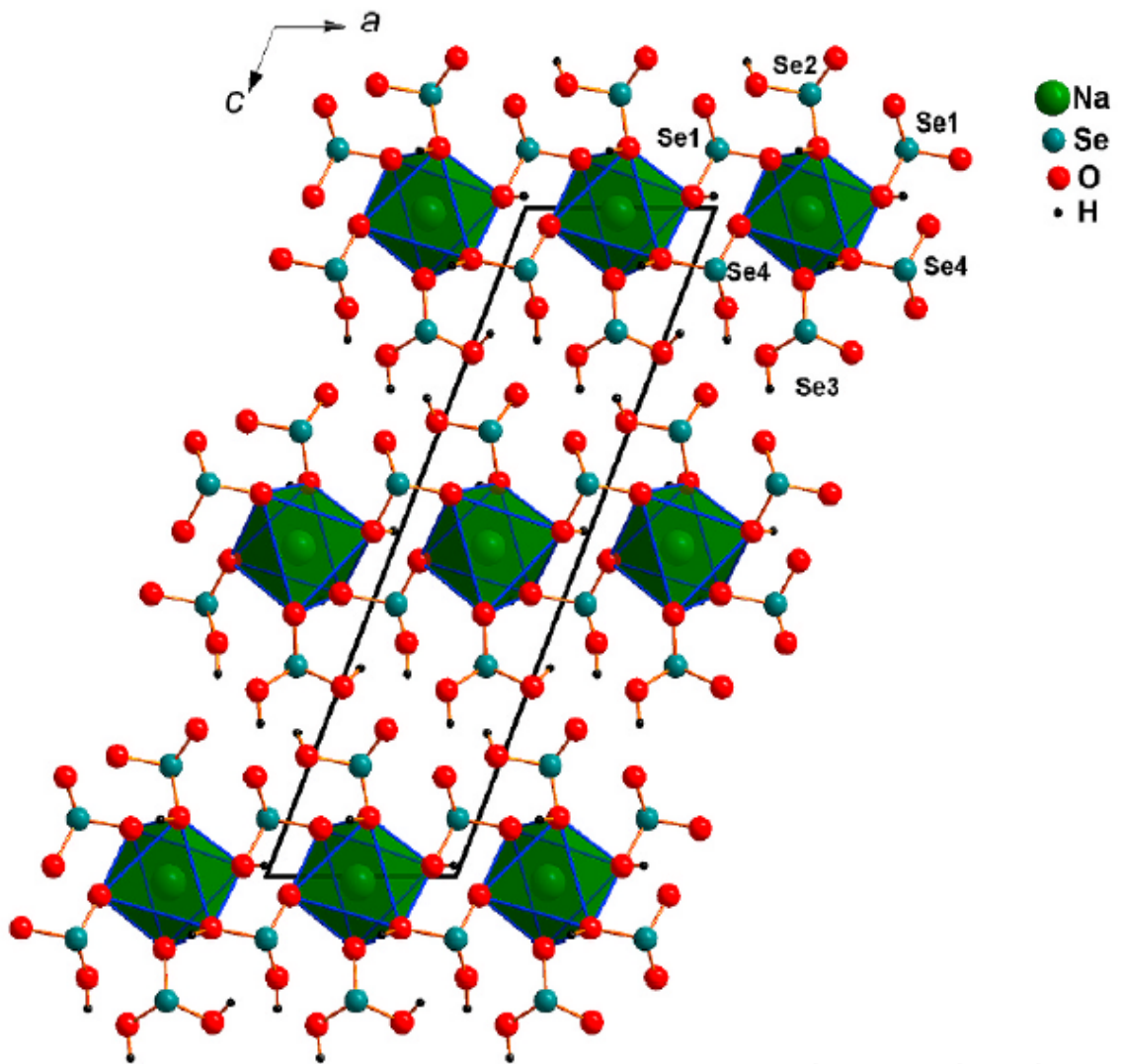


Рис. 3.5. Общая проекция структуры $\text{NaHSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{SeO}_3$

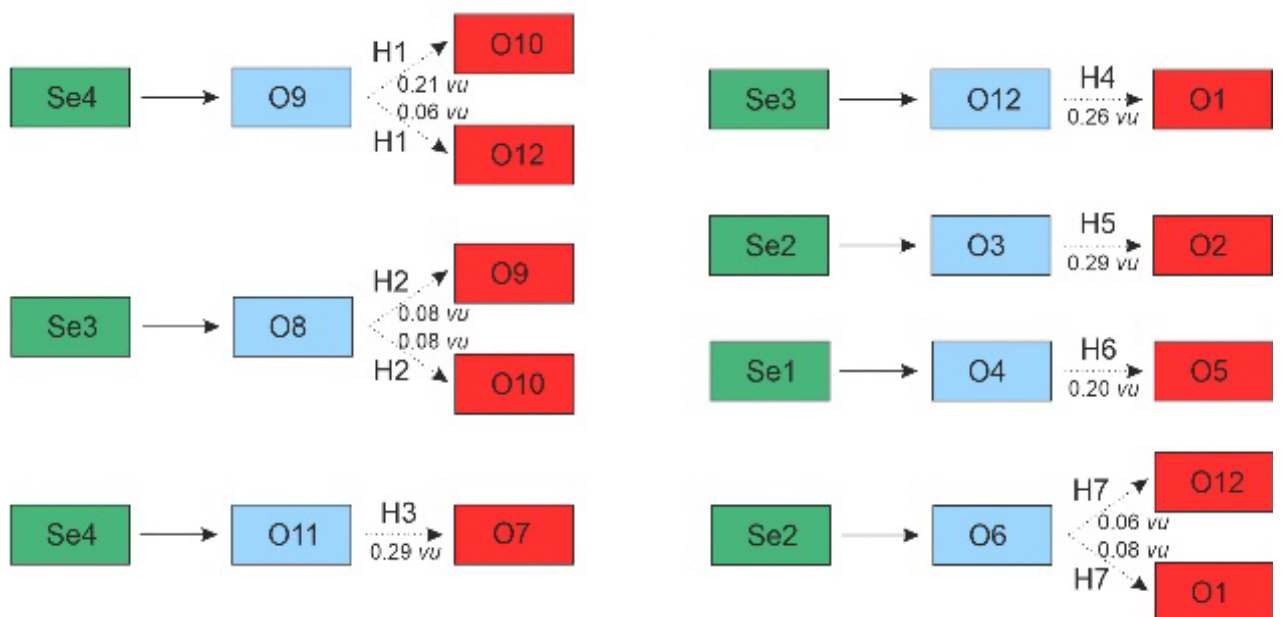


Рис. 3.6. Система водородных связей в структуре $\text{NaHSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{SeO}_3$

Глава 4. Кристаллохимические особенности перренат-селенитов и фосфитов свинца

4.1 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 одиночной 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. 2016), 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. 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; свежий 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 $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$.

Эксперименты по синтезу проведены студентом Химического факультета МГУ Чачиным Павлом Алексеевичем.

Качественный электронный микрондовый 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).

4.2 Монокристалльный 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 Huxix, 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 с 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 H были расположены на основе анализа разностных карт электронной плотности Фурье и были уточнены с учетом наложенных ограничений на расстояние O - H в $1,00 \pm 0,005 \text{ \AA}$, а для некоторых пар H - H в молекулах H₂O - с ограничениями в $1,65 \pm 0,05 \text{ \AA}$. Параметры изотропного смещения для нескольких атомов водорода поддерживались постоянными на уровне $0,05 \text{ \AA}^2$. Расстояния H1A...H2A в Pb₂(ReO₄)₂(SeO₃)·2H₂O и Pb₂(ReO₄)₂(HPO₃)·2H₂O относительно короткие, тогда как их удлинение и ограничение приводят к сильным искажениям геометрии молекул воды. Координаты атомов для решенной структуры Pb₂(ReO₄)₂(SeO₃)·2H₂O были использованы в качестве отправной точки для уточнения структуры Pb₂(ReO₄)₂(HPO₃)·2H₂O.

Значения суммы валентных усилий (BVS) были рассчитаны с использованием параметров из Gagné & Hawthorne (2015). Все суммарные валентности атомов хорошо согласуются с ожидаемыми степенями окисления в обеих структурах.

Таблица 4.1. 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(0.034)	2676(0.042)
[$F > 4\sigma F$]		
R_1	0.028	0.029
wR_1	0.048	0.083
Goodness-of-fit	1.049	1.066
CCDC	2194258	2194259

Таблица 4.2. 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		

4.3 Рентгенодифракционные исследования поликристаллических образцов

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 (рис. 4.1 и 4.2).

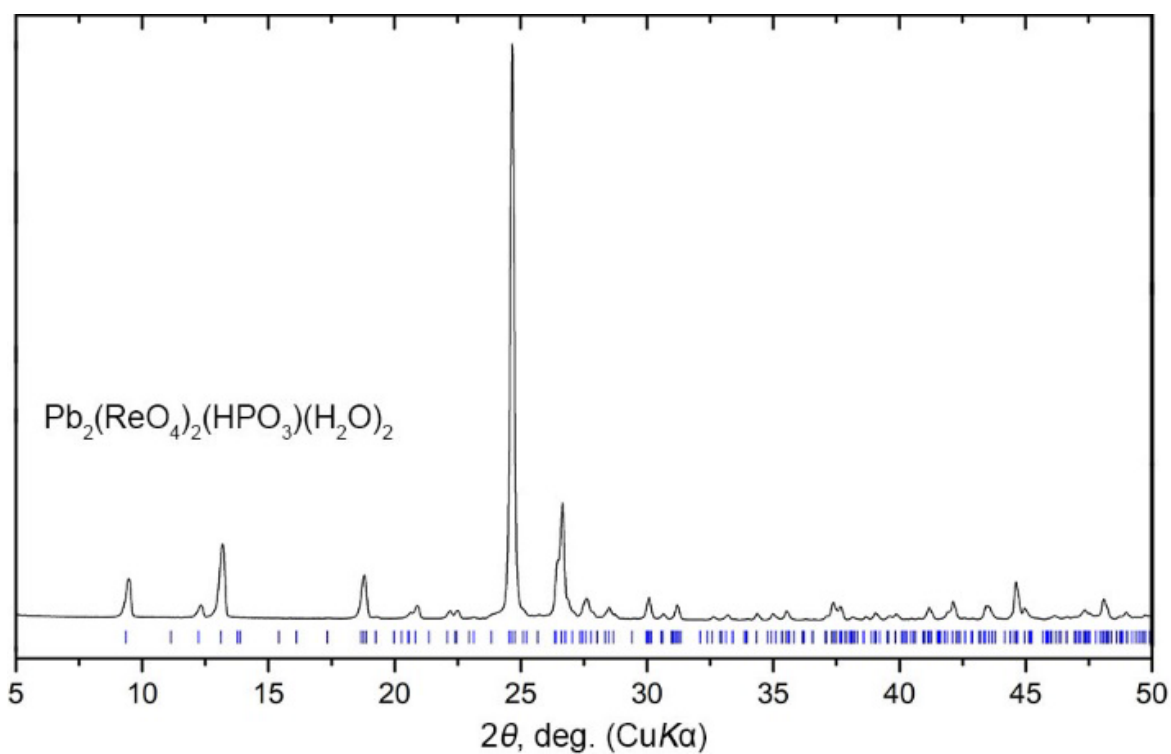


Рис. 4.1. Результаты порошковой рентгеновской дифракции образца $Pb_2(ReO_4)_2(HPO_3)(H_2O)_2$

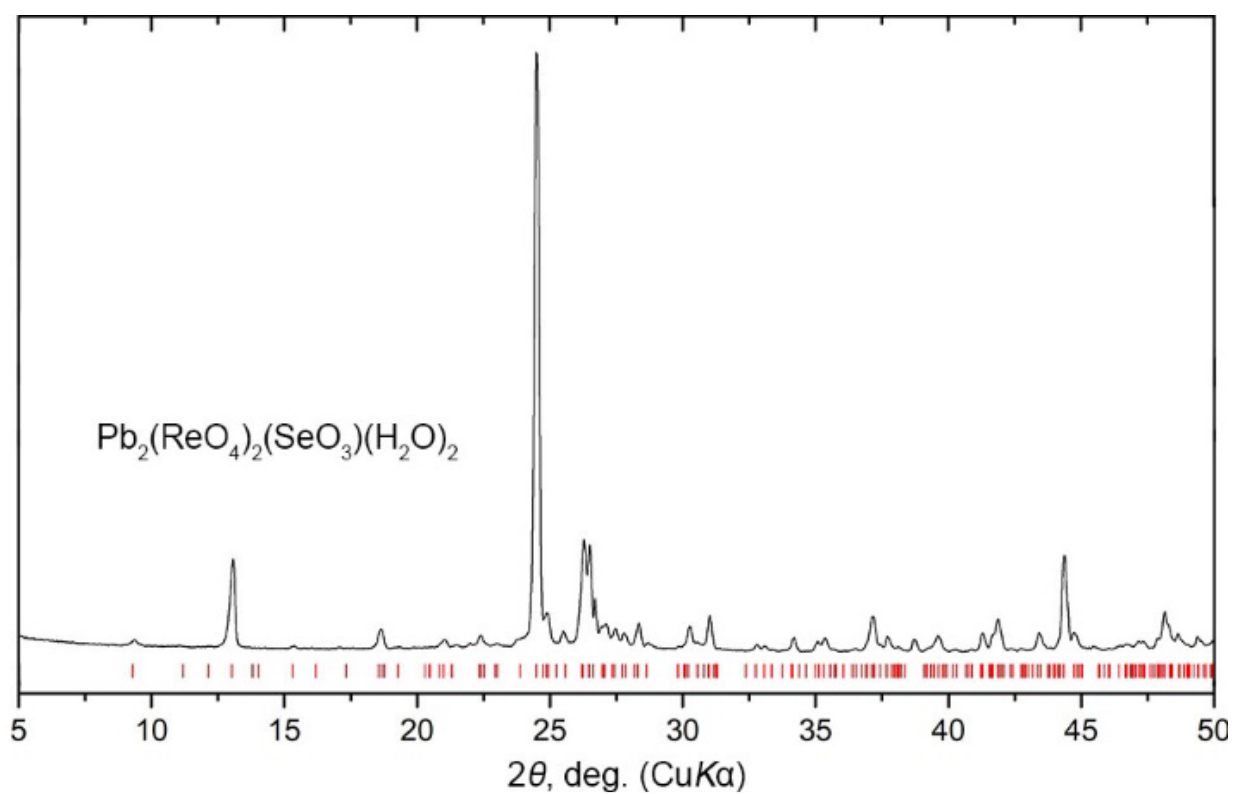


Рис. 4.2. Результаты порошковой рентгеновской дифракции образца $Pb_2(ReO_4)_2(SeO_3)(H_2O)_2$

4.4 Инфракрасная спектроскопия

ИК–спектры $\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2(\text{SeO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2$ и $\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2(\text{HPO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2$. (рис. 4.3) были получены на ИК–спектрометре Bruker Vertex 70 в диапазоне длин волн $4000\text{--}370\text{ см}^{-1}$ (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 and Thod 1966; Johnson et al. 1972; Range and 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 назначения полос следующие: 374 (ν_4 дважды вырожденных антисимметричных деформационных колебания SeO_3^{2-}); 422, 455 (ν_2 симметричных деформационных колебания SeO_3^{2-}); 690 (ν_2 деформационных колебания ReO_4^- , также близкие к $2\nu_2$ SeO_3^{2-}); 744 (ν_3 дважды вырожденных антисимметричных валентных колебания SeO_3^{2-}); 800 (ν_1 симметричное валентное колебание SeO_3^{2-}); 911 (ν_3 антисимметричных валентных 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 антисимметричных валентных колебаний 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).

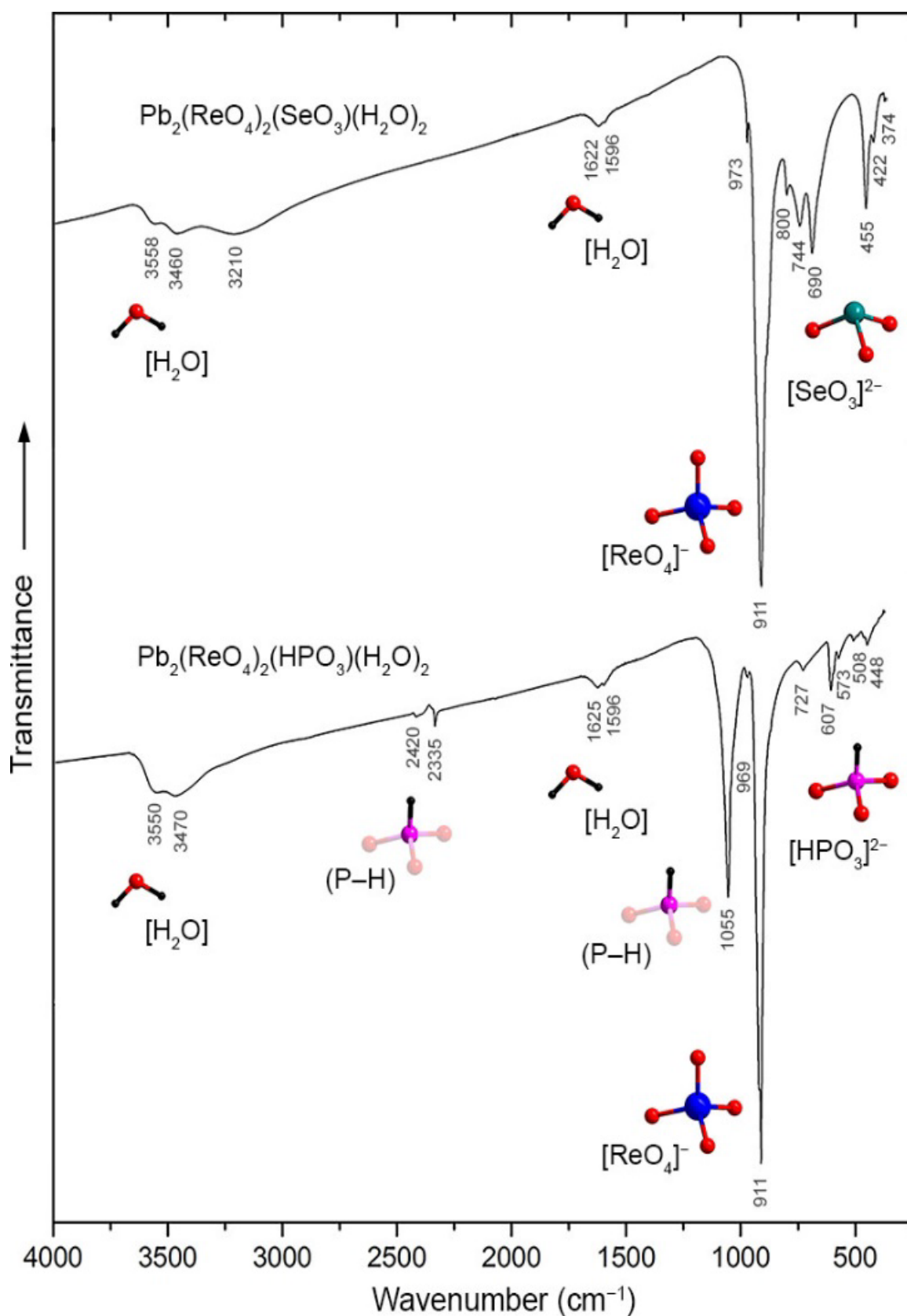


Рис. 4.3. Инфракрасные спектры пропускания образцов $\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2(\text{SeO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2$ (сверху) и $\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2(\text{HPO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2$. (снизу)

Кристаллические структуры

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 из анионов перрената и одной молекулой H_2O (участок 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 расстояния между связями 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,

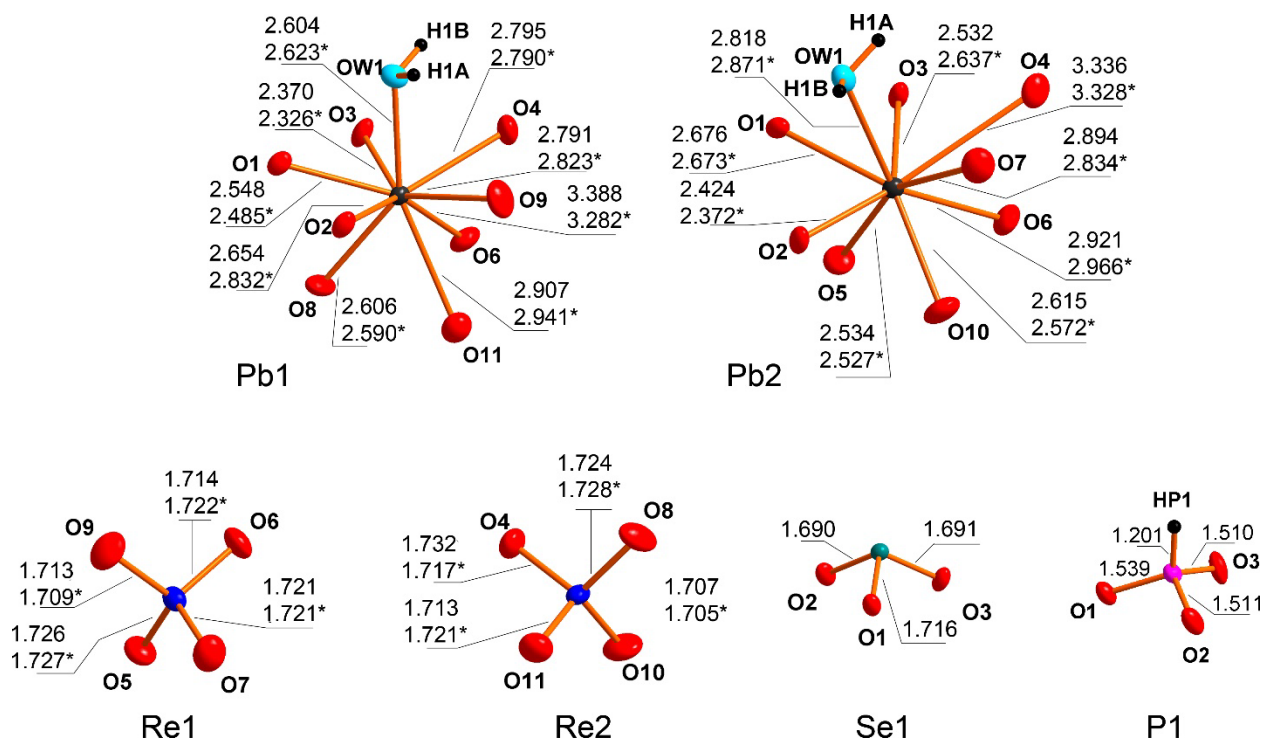


Рис. 4.4. Координация катионов в структурах

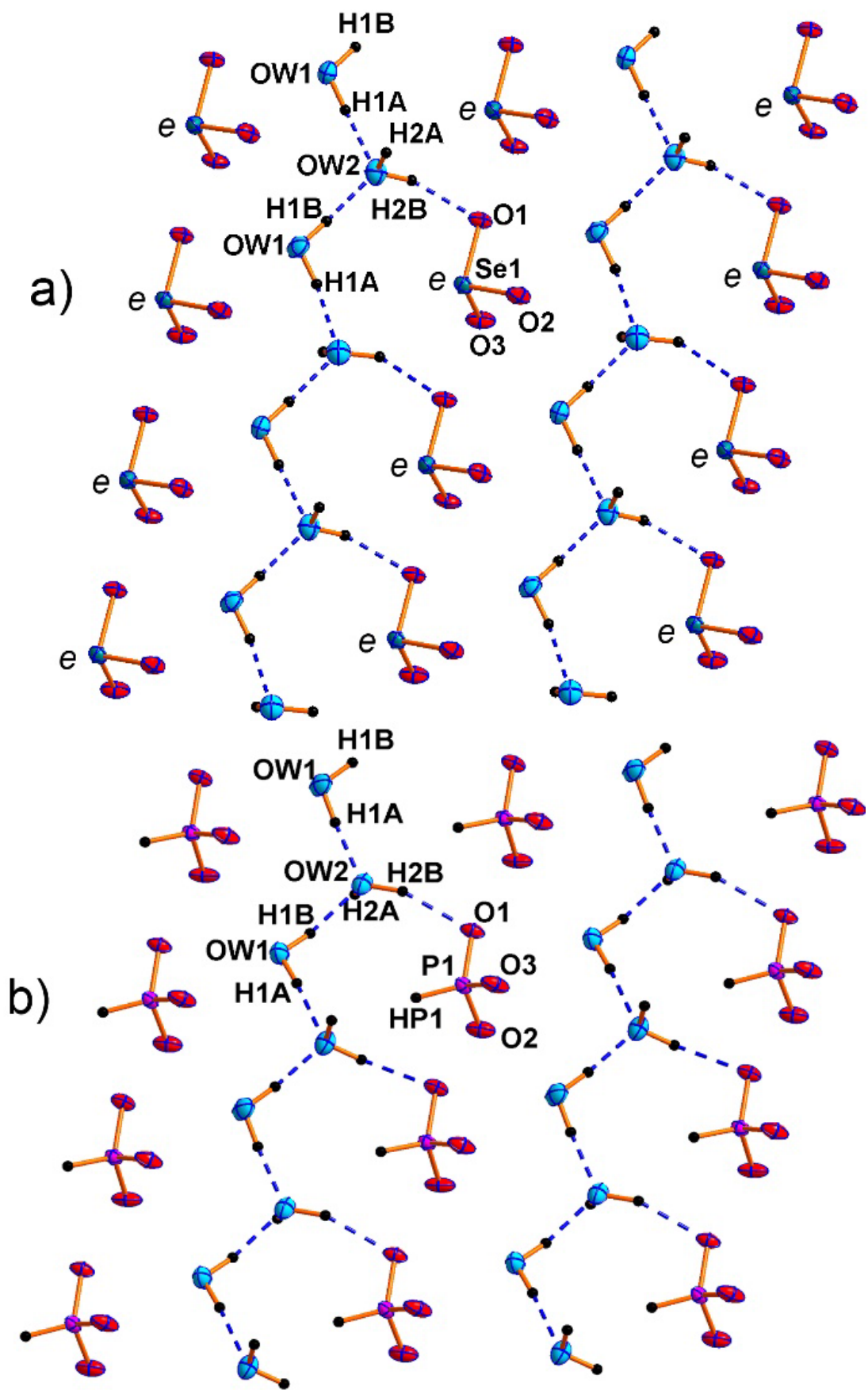


Рис. 4.5. Система водородных связей в структурах

с кислородами псевдотетраэдрических групп SeEO_3^{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 $\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2(\text{HPO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. (рис. 4.4 – 4.7)

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 ($\langle \text{Se} - \text{O} \rangle = 1.699 \text{ \AA}$) с атомами O1, O2 и O3 и занимает вершину пирамиды SeO_3 . Эта односторонняя пирамидальная конфигурация типична для соединения, обладающего неподеленной парой электронов.

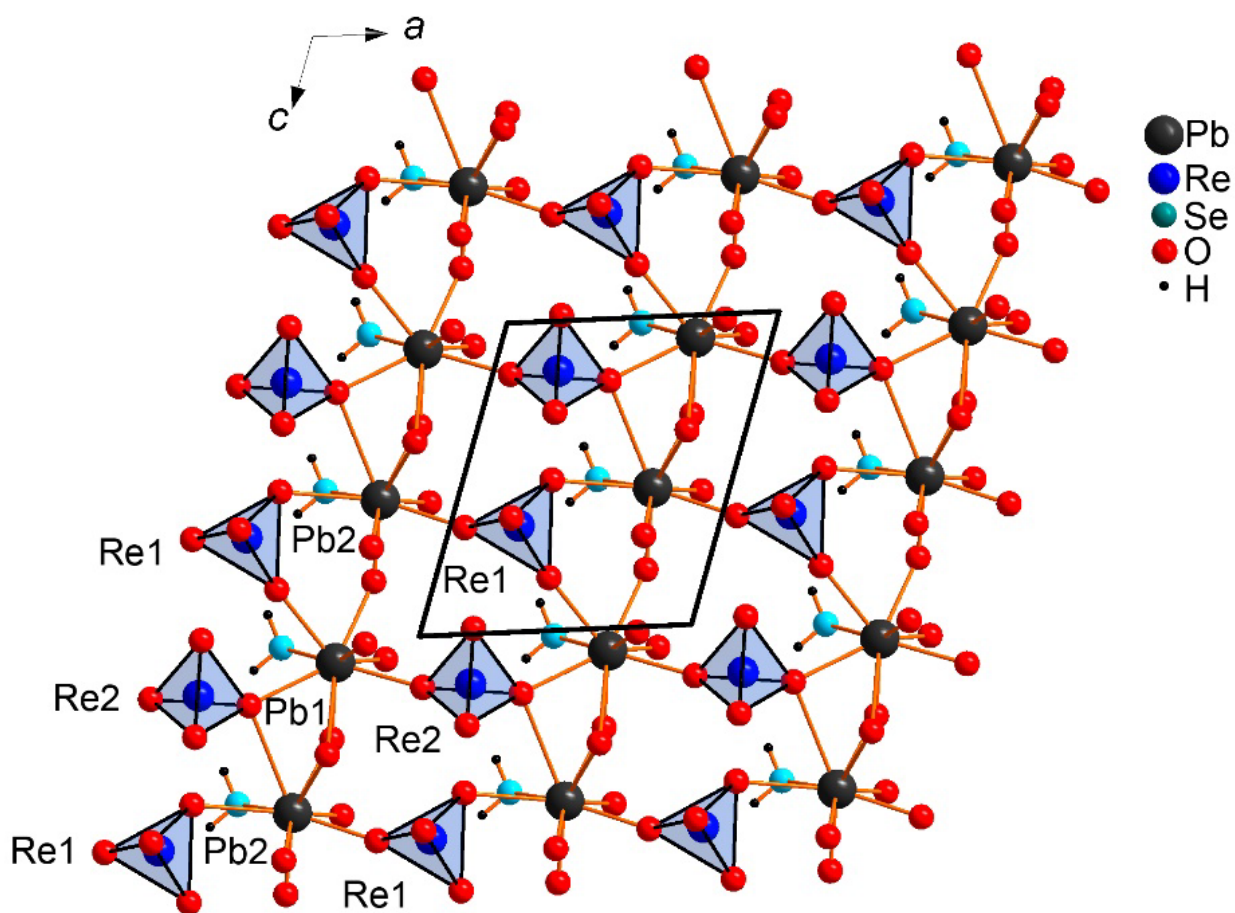


Рис. 4.6. Строение слоя $[\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ в структурах $\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2(\text{SeO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2(\text{HPO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

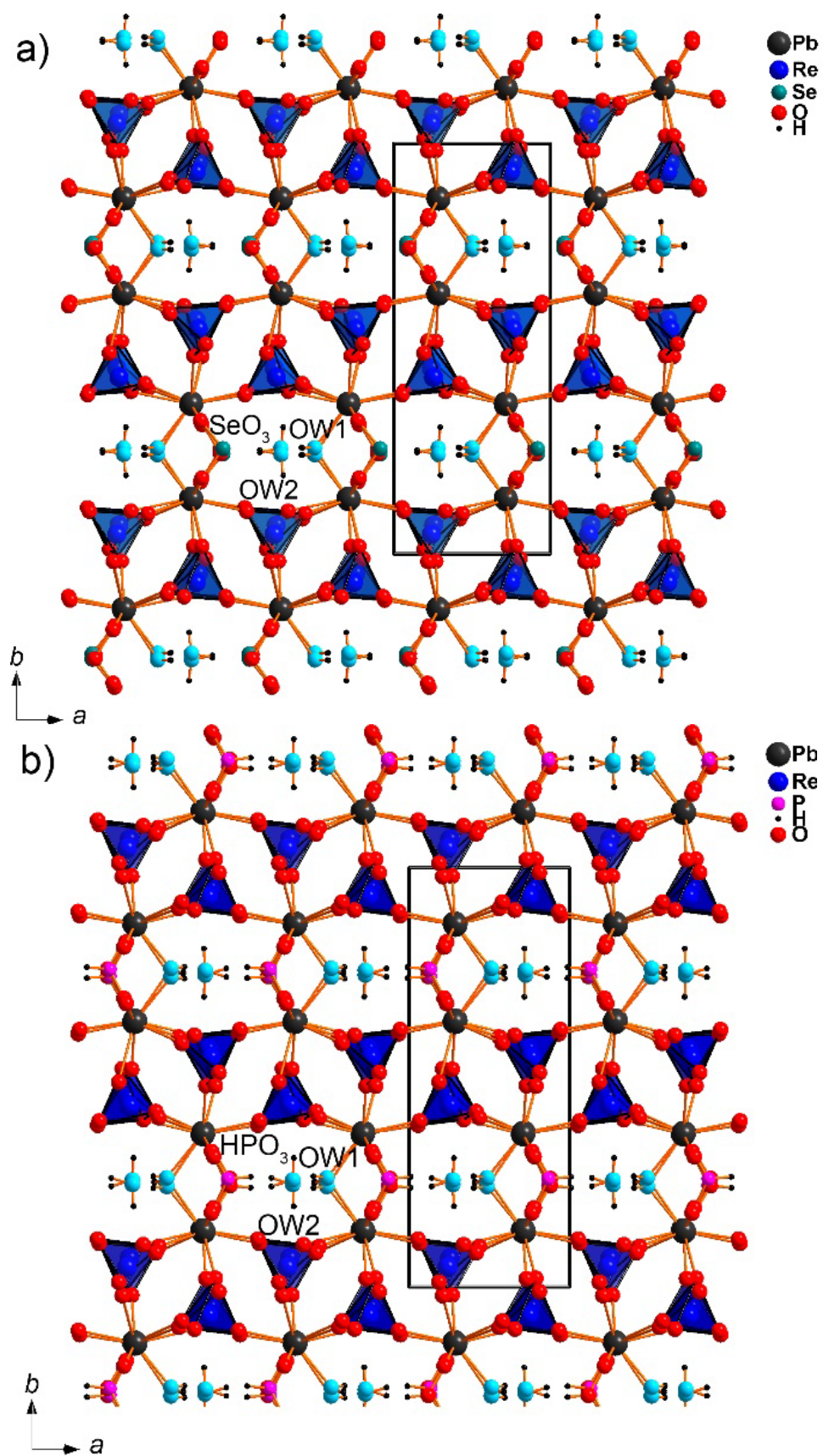


Рис. 4.6. Общие проекции кристаллических структур $\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2(\text{SeO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (a) и $\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2(\text{HPO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (b)

В структуре $\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2(\text{HPO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ псевдотетраэдрический оксоанион HPO_3^{2-} имеет 3 Р - О связи в узком диапазоне 1.511(6) – 1.540(6) Å и относительно короткую водородную Р - Н связь 1,200(5) Å. Последняя длина связи была зафиксирована на заключительных этапах уточнения из-за очень низкого рассеяния водорода вблизи фосфора. Значения расстояния связи Р - О 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 and Landmark 1957) с двойной связью $\text{P}=\text{O} = 1,47$ Å и одинарной Р - ОН 1,54 Å. Аналогичная вариация расстояний Р – О наблюдается в структуре PbHPO_3 (1,49(2)-1,53(2) Å) (Song et al., 2015); 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 О каждый. Связи Re - О в тетраэдрах ReO_4 находятся в диапазоне 1.705(7) – 1.732(4) Å. Углы О – Re - О 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 $\text{OW1}-\text{H1A} \cdots \text{OW2}$ и $\text{OW1}-\text{H1B} \cdots \text{OW2}$ с OW1H_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 более кислые атомы 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 Р – Н группы HPO_3^{2-} . В последнем случае расстояние между соответствующими атомами водорода составляет 2.77 Å, что слишком велико для предположения о каких-либо агостических взаимодействиях. Следовательно, неподеленная пара селенита и неполярная Р – Н-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 Рb и Re.

Полиэдры $\text{PbO}_8(\text{H}_2\text{O})$ и тетраэдры ReO_4 имеют общие углы, образуя слои. 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 $\text{OW}2\text{H}_2$. 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.

Заключение

В результате вышеизложенных исследований, синтезировано 8 соединений с катионами Se^{4+} , из которых 1 является синтетическим аналогом минерала, а также расшифрованы все кристаллические структуры. Методом химического газового транспорта получены 3 безводных селенит-галогенида свинца и меди, обладающие 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.

Было получено 3 новых соединения в системе $\text{Cu} - \text{Pb} - \text{Se} - \text{O} - \text{Br/Cl}$. Метод химических газотранспортных реакций был успешно применен для синтеза монокристаллов оксосолей меди, Демонстрирующих 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 саррабузита. Уточнение этой кристаллической структуры с помощью рентгенодифракционного монокристалльного анализа позволило получить более точную картину соединения. 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 fumarолах. Пока не удалось получить чистый бромистый аналог саррабусита, что, возможно, связано со стабилизирующей ролью хлора в этой кристаллической структуре. Также следует уделить внимание тому, что на сегодняшний день неизвестны не только для двух новых хлоридные аналоги соединений, но и для большинства соединений, ранее описанных в системе $\text{Cu} - \text{Pb} - \text{Se} - \text{O} - \text{Br}$ в работе Siidra et al. (2018).

Во всех трех описанных новых соединениях общей особенностью является образование селенофильной субструктуры, которая заканчивается оболочкой "одиночной пары", обращенной к бромидным комплексам, образуя таким образом поверхность галофильного слоя. Взаимодействия $\text{Se} - \text{X}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$) также, по-видимому, важны для стабилизации полученных структурных архитектур. Расстояния $\text{Se} - \text{Br}$ в структурах новых соединений варьируются от 3,226(2) Å в $\text{Pb}_8\text{Cu}^{2+}(\text{SeO}_3)_4\text{Br}_{10}$ до 3,7477(9) Å в $\text{Pb}_8\text{Cu}^{2+}(\text{SeO}_3)_4\text{Br}_{10}$ (таблица 1.3). Важность взаимодействий $\text{Se}^{4+} - \text{Cl}$ 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.

Лучшее качество данных позволило выяснить интересную особенность данного минерала, а именно совершенно новый тип координации атома меди: сжатый Ян-

Теллеровский октаэдр, координированный в аксиальных положениях кислородом, а в экваториальных – кислородом и галогеном. Координация [2 + 2 + 2] атома меди встречена впервые и может являться следствием особенностей кристаллической структуры.

Семейство слоистых галогенид-гидроселенитов меди, впервые описанное М. Марковски, образует большее количество полиморфных модификаций, чем предполагалось изначально. Возможно, это связано с диффузией ионов в кристаллической решетке и изменением энергии полиморфов с течением времени.

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 $M^I\text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{SeO}_3$ ($M^I = \text{NH}_4, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, n = 1 - 3$), что селенистая кислота может образовывать молекулярно-солевые кристаллы не только с галогенидами (Markovski at al 2020, Wang at al 2022) и селенатами (Baran 1991), но и, по крайней мере, с некоторыми другими неорганическими соединениями, содержащими оксоанионы. 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 at al 2006). Вероятно, кристаллохимическими предпосылками для образования таких матричных структур являются, во-первых, то, что компоненты матрицы должны образовывать водородные связи от средней до высокой, но с низким сродством к протону, то есть образовываться из относительно сильной кислоты; во-вторых, в случае оксоанионов должно быть существенное различие в природе связи центрального атома с кислородом по сравнению с основным компонентом каркаса (селенистой кислотой), что не наблюдается для гидроселенитов; и в-третьих компонент каркаса должен быть относительно сильным донором водородной связи. 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 , очевидно, представляет интерес как вероятный источник новых соединений с привлекательными оптическими свойствами.

Полная структурная аналогия между соединениями $\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2(\text{SeO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2(\text{HPO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ довольно похожа на аналогию между безводным нитрат-селенитом $\text{Pb}_2(\text{NO}_3)_2(\text{SeO}_3)$ (Meng et al., 2015) и нитрат-фосфитом $\text{Pb}_2(\text{NO}_3)_2(\text{HPO}_3)$ (Ouarsal et al. 2009). Как отмечалось выше, почти неполярная связь P – H играет ту же структурную роль, что и одиночная пара Se^{IV} , обеспечивая “одностороннюю” координацию дианиона. Важно отметить, что такие замены $\text{SeEO}_3^{2-}/\text{HPO}_3^{2-}$ 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).

Включение анионов с одиночной парой в сложные структуры, содержащие также анионы правильной формы, было тщательно исследовано как на синтетических, так и на минеральных образцах. Наиболее распространенными аналогами являются тетраэдрические анионы, центрированные элементами *p*-блока (Si, P, As, S, Se, возможно Ge) и *d*-блока (Cr, Mo, W, возможно V) (Sullens et al. 2006; Lipp & Schleid 2008; Zimmermann et al. 2014a,b; Xiao et al. 2015; Kong et al. 2018; Missen et al. 2020; Wu et al. 2021; Zhang et al. 2021). Следовательно, образование описанных в данной работе структур с участием тетраэдрических перренат-анионов неудивительно. Однако, по-видимому, это первые примеры, основанные на однозарядных тетраэдрических оксоанионах. Также стоит отметить, что даже в кислой среде, образующейся в соответствии с предложенной реакцией $2\text{Pb}(\text{ReO}_4)_2 + \text{H}_3\text{PO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2(\text{HPO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{HReO}_4$, анион перрената не восстанавливается фосфористой кислотой. Можно наблюдать химические аналогии с образованием $\text{Pb}_2(\text{NO}_3)_2(\text{HPO}_3)$, когда анион фосфита не окисляется разбавленной азотной кислотой. Таким образом, по всей видимости, анион HPO_3^{2-} может быть введен во множество других структур, которые до сих пор наблюдались только с “ ψ - тетраэдрическими” анионами сульфита, селенита или теллурита. Наиболее вероятными тетраэдрическими анионами – кандидатами на участие в подобных структурах являются трудновосстанавливаемые (термодинамически и кинетически) соединения, такие как SiO_4^{4-} , GeO_4^{4-} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , WO_4^{2-} или ClO_4^- . Поскольку SeO_3^{2-} относительно устойчив к окислению в SeO_4^{2-} , образование пертехнатного аналога $\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2(\text{SeO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ также весьма вероятно.

Образование сложных полианионных структур, таких как $\text{Pb}_2\text{X}_2\text{Y}$ ($\text{X} = \text{ReO}_4^-$, NO_3^- ; $\text{Y} = \text{SeO}_3^{2-}$, 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

стабильностью 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 могли 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.

Также стоит отметить, что, несмотря на сходство в химическом составе, нет ничего общего между структурами $Pb_2(NO_3)_2(TO_3)$ и $Pb_2(ReO_4)_2(TO_3)(H_2O)_2$ ($T = Se$ или PH). Очевидно, причина кроется в больших различиях в размерах и форме между ReO_4^- и NO_3^- , а также в возможных системах связей. Единственной общей чертой является наличие пустого пространства вокруг неподеленной пары Se^{IV} или связи $P - H$. При меньшем по размеру NO_3^- оно остается незанятым, в то время как при большем ReO_4^- остается достаточно места для размещения молекул воды, соединенных с каркасом водородными связями. Включение лигандов, отталкивающих частицы, с одной стороны (посредством неподеленных пар или почти неполярных связей) приводит к образованию низкоразмерных или пористых структур, причем структуры $Pb_2(ReO_4)_2(SeO_3) \cdot 2H_2O$ и $Pb_2(ReO_4)_2(HPO_3) \cdot 2H_2O$ являются новым примером для последнего случая. Введя в структуру некоторые другие комплексы, способные участвовать в образовании водородных связей, например, галогениды или органические соединения, можно было бы, вероятно, получить различные шаблонные структуры.

Список литературы

1. 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 39:29-34
2. Asai T., Kiriyama 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, 46, 2395.
3. 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 8:2379
4. 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, 250, 13-45.
5. 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 5:1411-1416
6. 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 X = Se, Te. *Dalton Trans.* 2013, 42, 9547-9554.
7. Berdonosov P.S, Kuznetsova E.S., Dolgikh V.A. Transition metal selenite halides: a fascinating family of magnetic compounds. *Crystals* 2018 8:159
8. 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, 5, 103-114.\
9. Brammer L. Developments in inorganic crystal engineering. *Chem. Soc. Rev.* 2004, 33, 476-489. <https://doi.org/10.1039/B313412C>
10. Brese NE, O'Keeffe M. Bond-valence parameters for solids. *Acta Crystallogr B* 1991 47:192-197
11. 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, 2071-2075. [https://doi.org/10.1002/1099-0682\(200009\)2000:9<2071::AID-EJIC2071>3.0.CO;2-O](https://doi.org/10.1002/1099-0682(200009)2000:9<2071::AID-EJIC2071>3.0.CO;2-O)
12. Burns PC, Hawthorne FC Static and dynamic Jahn-Teller effects in Cu^{2+} oxysalt minerals *Can Mineral* 1996 34:1089-1105
13. Campostrini 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 37:1493-1498

14. Chakraborty J., Ganguli N., Saha-Dasgupta T., Dasgupta I. (2013) of Te in the low-dimensional multiferroic material $\text{FeTe}_2\text{O}_5\text{Br}$. *Phys. Rev. B* 2013 88, 094409. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.094409>
15. Charykova M. V., Krivovichev V. G. Mineral systems and the thermodynamics of selenites and selenates in the oxidation zone of sulfide ores - a review // *Mineralogy Petrology*. - 2017. - Vol. 111. - P. 121-134.
16. Charkin D. O., Markovski M. R., Siidra O. I., Nekrasova D. O. Influence of the alkali cation size on the Cu^{2+} coordination environments in $(AX)[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]$ ($A = \text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4, \text{Rb}, \text{Cs}; X = \text{Cl}, \text{Br}$) layered copper hydrogen selenite halides // *Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials*. - 2019. - Vol. 234. - P. 739-747.
17. 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 129, 106895. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2022.106895>
18. Charkin D.O., Volkov S.N., Grishaev V.Yu., Dolgikh V.A., Kuznetsov A.N., Deyneko D.V., Lyssenko K.A., Aksenov S.M. A new family of rare earth – strontium tellurite chlorides, $\text{SrLn}_4(\text{TeO}_3)_4\text{Cl}_6$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}$): synthesis, crystal structures, possible polytypism, and crystal-chemical relationships. // *Journal of Solid State Chemistry* 2023. V. 320. id. 123822. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2022.123822>
19. 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 Trans.* 2010 39, 8296-8305. <https://doi.org/10.1039/B920710D>
20. 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 Cryst.* 1999, B55, 937-946. <https://doi.org/10.1107/S0108768199009921>.
21. Chomniplan S., Tellgren R., Liminga R. The structure of paraelectric $\text{NaH}_3(\text{SeO}_3)_2$. *Acta Cryst.* 1977, B33, 2108-2112. <https://doi.org/10.1107/S0567740877007833>
22. Colodero R.M.P., Olivera-Pastor P., Cabeza A., Bazaga-García M. Properties and applications of metal phosphates and pyrophosphates as proton conductors. *Materials* 2022, 15, 1292. <https://doi.org/10.3390/ma15041292>
23. Dai Z., Chen Y.-G., Guo Y., Wang F., Yang Y.-Y., Zhang X.-M. (2021) $\text{Sr}_2\text{Pb}(\text{BeB}_5\text{O}_{10})(\text{BO}_3)$: An excellent ultraviolet nonlinear-optical beryllium borate by the Pb-modified construction of a conjugated system and lone-pair effect. *Inorg. Chem.* 60, 11214–11221. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c01181>

24. Demartin F, Gramaccioli CM, Campostrini I, Orlandi P (2008) Demicheleite, BiSBr, a new mineral from La Fossa crater, Vulcano, Aeolian Islands, Italy. *Am Mineral* 93:1603-1607
25. Effenberger H., Miletich R., Pertlik F. Structure of dilead(II) hydrogenarsenate(III) dichloride. *Acta Cryst.* 1990, C46, 541-543.
26. Escobal J, Pizarro JL, Mesa JL, Larranaga A, Fernandez JR, Arriortua MI, Rojo T Neutron diffraction, specific heat and magnetic susceptibility of Ni₃(PO₄)₂. *J. Solid State Chem.* 2006 179:3052-3058
27. 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, 8312-8323.
28. Filatov S. K., Semenova T. F., Vergasova L. P. Types of polymerization of [OCu₄]⁶⁺ inorganic compounds with “additional” oxygen atoms // *Proceedings of the Russian Academy of Sciences.* - 1992. - Vol. 322. - P. 539-539.
29. 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.
30. Furberg S, Landmark S. (1957) The crystal structure of phosphorous acid. *Acta Chem. Scand.* 11, 1505-1511. <https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.11-1505>
31. Gagné O.C., Hawthorne F.C. (2015) Comprehensive derivation of bond-valence parameters for ion pairs involving oxygen. *Acta Cryst.* 71, 562-578. <https://doi.org/10.1107/S2052520615016297>
32. Gao J., Li J., Sulejmanovic D., Hwu S.J. M₃(P₂O₇)₂²⁻-type open frameworks featuring [M₂O₈] and [M₃O₁₂] multinuclear transition-metal oxide units. Serendipitous synthesis of six polymorphic salt-inclusion magnetic solids: Na₂M₃(P₂O₇)₂·A₂Cl (M = Mn, Fe; A = Rb, Cs) and K₂M₃(P₂O₇)₂·CsCl (M = Fe, Mn). // *Inorg. Chem.* 2015. V. 54. P. 1136-1144. <https://doi.org/10.1021/ic5024696>
33. Gemmi M, Campostrini I, Demartin F, Gorelik TE, Gramaccioli CM Structure of the new mineral sarrabusite, Pb₅CuCl₄(SeO₃)₄, solved by manual electron-diffraction tomography. *Acta Crystallogr B* 2012 68:15-23
34. Ginga VA, Siidra OI, Ugolkov VL, Bubnova RS (2021) Refinement of the crystal structure and features of the thermal behavior of volborthite Cu₃V₂O₇(OH)₂·2H₂O from the Tyuya-Muyun deposit, Kyrgyzstan. *Zapiski Rossiyskogo Mineralogicheskogo Obshchestva* 150: 115-133 (In Russian)

35. Ginga V.A., Siidra O.I., Breitner F., Jesche A., Tsirlin A.A. Chemical vapor transport synthesis of $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ with two distinct spin-1/2 magnetic ions. *Inorg. Chem.* 2022 61: 16539-16548
36. 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 $\text{SE}_5\text{Cl}_3[\text{AsO}_3]_4$ ($\text{SE}=\text{La}-\text{Nd}, \text{Sm}$). *Z. Naturforsch. B* 2019, 74, 497-506. <https://doi.org/10.1515/znb-2019-0019>
37. Grundmann G., Förster H.-J. Origin of the El Dragón Selenium Mineralization, Quijarro Province, Potosí, Bolivia // *Minerals*. - 2017. - Vol. 7(5). - P. 68
38. Halasyamani P.S., Poeppelmeier K.R. Noncentrosymmetric oxides. // *Chem. Mater.* 1998.V. 10. P. 2753-2769. <https://doi.org/10.1021/cm980140w>
39. Handlovic M. The crystal structure of $\text{CuHPO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Acta Cryst. B* 1969 25, 227-231. <https://doi.org/10.1107/S0567740869002056>
40. Han TH, Helton JS, Chu S, Prodi A, Singh DK, Mazzoli C, Müller P, Nocera DG, Lee YS (2011) Synthesis and characterization of single crystals of the spin-1/2 kagome-lattice antiferromagnets $\text{Zn}_x\text{Cu}_{4-x}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$. *Phys Rev B* 83:100402
41. He F., Wang Q., Hu C., He W., Luo X., Huang L., Gao D., Bi X., Wang X., Zou G. Centrosymmetric $(\text{NH}_4)_2\text{SbCl}(\text{SO}_4)_2$ and non-centrosymmetric $(\text{NH}_4)\text{SbCl}_2(\text{SO}_4)$: synergistic effect of hydrogen-bonding interactions and lone-pair cations on the framework structures and macroscopic centricities. *Cryst. Growth Des.* 2018 18, 6239–6247. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b01102>
42. 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, 68, 397-313. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(87\)90317-3](https://doi.org/10.1016/0022-4596(87)90317-3)
43. Hoffmann J. E. Recovering selenium and tellurium from copper refinery slimes // *The Journal of The Minerals*. - 1989. - Vol. 41(7). - P. 33-38.
44. Huang Q., Kartin M., Mo X., Hwu S. Synthesis of a New Class of Hybrid Solids via Salt Inclusion. // *MRS Proceedings* 2002. V. 755. id. DD12.4. <https://doi.org/10.1557/PROC-755-DD12.4>
45. Hu S-Z (2007) A new approach to bond valence parameters for Pb(II)-halide bonds. *Acta Phys Chim Sin* 23:786-789 (in Chinese)
46. H. Wang, L. Liu, Z. Hu, J. Wang, M. Zhu, Y. Meng, J. Xu, $\text{RbCl} \cdot (\text{H}_2\text{SeO}_3)_2$: a salt-inclusion selenite featuring short UV cut-off edge and large birefringence, *Inorg. Chem.* 62 (2023) 557–564. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c03787>

47. I.S. Vinogradova, 2D and ^{133}Cs NMR study of the hydrogen bond network and antiferroelectric phase transition of cesium trihydrogen selenite, *J. Solid State Chem.* 40 (1981) 361–368, [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(81\)90403-5](https://doi.org/10.1016/0022-4596(81)90403-5).
48. Jahn H.A., Teller E. Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states. *Proc. R. Soc. London, Ser. 1937, A161*, 220.
49. Johnson R.A., Rogers M.T., Leroi G.E. Vibrational spectra of ammonium and other scheelite-type perhenates, *J. Chem. Phys.* 56 1972 789–792. <https://doi.org/10.1063/1.1677232>
50. 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 49, 2990–2995. <https://doi.org/10.1021/ic902493r>
51. Karpenko VYu, Pautov LP, Siidra OI, Mirakov M, Zaitsev AN, Plechov PYu, Makhmadsharif S (2022) 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* doi:10.1180/mgm.2022.116
52. Krivovichev S.V., Gorelova LA (2018) Se-Cl interactions in selenite chlorides: a theoretical study. *Crystals* 8:193
53. 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 // *The Canadian Mineralogist*. - 2006. - Vol. 44. - P. 507-514.
54. 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, $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_6$ // *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*. - 1998. - Vol. 213. - P. 645-649.
55. 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 107:235-242
56. Krivovichev V. G., Charykova M. V., Vishnevsky A. V. The thermodynamics of selenium minerals in near-surface environments // *Minerals*. - 2017. - Vol. 7. - P. 188.
57. Krivovichev V. G., Krivovichev S. V., Charykova M. V. Selenium Minerals: Structural and Chemical Diversity and Complexity // *Minerals*. - 2019. - Vol. 9(7). - P. 455.
58. Krivovichev V. G., Krivovichev S. V., Charykova M. V. Tellurium Minerals: Structural and Chemical Diversity and Complexity // *Minerals*. - 2020. - Vol. 10(7). - P. 623
59. 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, $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$ // *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*. - 1999. - Vol. 214. - P. 135-138.
60. 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 Canadian Mineralogist*. - 2002. - Vol. 40. - P. 1171-1175
 61. Kong F., Ma Y., Mao J. Lanthanide inorganic solids based on main group borates and oxyanions of lone pair cations. *Chin. J. Chem.* 2018 36, 63-72. <https://doi.org/10.1002/cjoc.201700597>
 62. 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 // *Journal of Crystal Growth*. - 2017a. - Vol. 457. - P. 307-313.
 63. 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 // *Inorganic Chemistry*. - 2015a. - Vol. 54(5). - P. 2425-2434.
 64. 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 // *Mineralogical Magazine*. - 2016. - Vol. 80. - P. 227-238.
 65. 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 $\text{Cu}(\text{I})\text{Cl}_2$ groups obtained by chemical vapor transport reactions // *Chemical Communications*. - 2015b. - Vol. 51. - P. 9563- 9566.
 66. 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 $(\text{HPO}_3)^{2-}$ versus $(\text{SeO}_3)^{2-}$ building units in solids. *J. Phys. Chem. C* 2016 120, 1650–1656. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b10889>
 67. Kovrugin V. M., Krivovichev S. V., Mentré O., Colmont M. $[\text{NaCl}][\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]$, NaCl intercalated $\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2$: synthesis, crystal structure and comparison with related compounds // *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*. - 2015c. - Vol. 230. - P. 573-577.
 68. Kovrugin V. M., Siidra O. I., M. Colmont, O. Mentré, Krivovichev S. V. Emulating exhalative chemistry: synthesis and structural characterization of ilinskite, $\text{Na}[\text{Cu}_5\text{O}_2](\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_3$, and its Kanalogue // *Mineralogy and Petrology*. - 2015d. - Vol. 109. - P. 421-430.

69. Kretzschmar J., Jordan N., Brendler E., Tsushima S., Franzen C., Foerstendorf H., Brendler V. Spectroscopic evidence for selenium (IV) dimerization in aqueous solution. *Dalton Trans.* 2015, 44, 10508–10515.
70. Kurtz S.K., Perry T.T. A powder technique for the evaluation of nonlinear optical materials. *J. Appl. Phys.* 1968, 39, 3798-3813. <https://doi.org/10.1063/1.1656857>
71. Lafront, A.M., Trombe, J.C. 'Layered hydrogen selenite'. I. Synthesis, structure redetermination of $[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ and determination of $[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2(\text{NO}_3)_2]^{2-} \cdot 2\text{NH}_4^+, \text{NH}_4\text{NO}_3$. Structural relationships of these complexes with $[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]$. *Inorg. Chim. Acta* 1995, 234, 19-25.
72. L.A. Shuvalov, V.V. Bondarenko, V.M. Varikash, S.A. Gridnev, I.P. Makarova, V. I. Simonov, Thallium-tri-hydrogen selenite, $\text{TlH}_3(\text{SeO}_3)_2$ – a new member of alkaline tri-hydrogen selenite crystal family, *Ferroelectrics Lett.* 2 1984 143–146, <https://doi.org/10.1080/07315178408202435>.
73. Lehmann M.S., Larsen F.K. The hydrogen bond system in potassium trihydrogen bis-selenite, $\text{KH}_3(\text{SeO}_3)_2$, and in potassium trideuterio bis-selenite $\text{KD}_3(\text{SeO}_3)_2$, as determined by neutron diffraction. *Acta Chem. Scand.* 1971, 25, 3859-3871. <https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.25-3859>
74. Levanov A.V., Isaikina O.Y., Lunin V.V. Dissociation constant of nitric acid. *Russ. J. Phys. Chem.* 2017, 91, 1221–1228 <https://doi.org/10.1134/S0036024417070196>
75. Lide D.R. (Ed.), *Handbook of Chemistry and Physics* (87 ed.), Boca Raton, Florida: CRC Press, 1998. ISBN 0-8493-0594-2
76. 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 52, 4277–4281. <https://doi.org/10.1021/ic302216y>
77. Lipp C., Schleid T. $\text{Er}_3\text{F}[\text{SiO}_4][\text{SeO}_3]_2$: An ErF_3 -derivative with two different kinds of complex oxoanions. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2008 634, 1025-1029. <https://doi.org/10.1002/zaac.200700583>
78. Liu X., Li G., Hu Y., Yang M., Kong X., Shi Z., Feng S. (2008) Hydrothermal synthesis and crystal structure of polar and nonpolar compounds in indium iodate family. *Cryst. Growth Des.* 8, 2453–2457. <https://doi.org/10.1021/cg800034z>
79. 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, 57, 2309-2314. <https://doi.org/10.1135/cccc19922309>

80. Markovski M.R., Charkin D.O., Nekrasova D.O., Siidra O.I. Novel layered copper hydrogen selenite nitrates: synthesis, structure, and spectroscopic properties. // *Z. Kristallogr. – Cryst. Mat.* 2019, 234, 749-756. <https://doi.org/10.1515/zkri-2019-0036>
81. Markovski M. R., Charkin D. O., Siidra O. I., Nekrasova D. O., Grishaev V. Yu. Copper hydroselenite nitrates $(A+NO_3)_n[Cu(HSeO_3)_2]$ ($A = Rb^+$, Cs^+ and Tl^+ , $n = 1, 2$) related to Ruddlesden - Popper phases // *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials.* - 2019. - Vol. 234. - P. 749-756.
82. Markovski M. R., Siidra O. I., Charkin D. O., Grishaev V. Yu. Layered calcium hydrogen selenite chlorides $Ca(HSeO_3)Cl$ and $Ca(HSeO_3)Cl(H_2O)$, the first halides obtained in $CaCl_2-H_2SeO_3-H_2O$ system // *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials.* - 2020a. - Vol. 235(10). - P. 439-443.
83. Markovski M. R., Siidra O. I., Charkin D. O., Nazarchuk E. V., Grishaev V. Yu. Molecular inorganic polymers: synthesis and crystal structures of $KCl \cdot 2H_2SeO_3$ and $CsCl \cdot H_2SeO_3$ // *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials.* - 2020b. - Vol. 235(11). - P. 553-557.
84. Markovski M. R., Siidra O. I., Charkin D. O., Vladimirova V. A., Tsirlin A. A., Grishaev V. Yu. $Li_2(Se_2O_5)(H_2O)_{1.5} \cdot CuCl_2$, a salt-inclusion diselenite structurally based on tetranuclear Li_4 complexes // *Dalton Transactions.* - 2020c. - Vol. 49. - P. 7790-7795.
85. Mayerová Z, Johnsson M, Lidin S (2006) Lone-pair interfaces that divide inorganic materials into ionic and covalent parts. *Angew Chem Int Edit* 45:5602-5606
86. 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: $Pb_2(SeO_3)(NO_3)_2$. *J. Alloys Compd.* 2015 640, 39-44. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.04.021>
87. Missen O.P., Weil M., Mills S.J., Libowitzky E. The crystal structure of the first synthetic copper(II) tellurite arsenate, $Cu^{II}_5(Te^{IV}O_3)_2(As^VO_4)_2$. *Acta Cryst. B* 2020 76, 1-6. <https://doi.org/10.1107/S2052520619014823>
88. Missen O. P., Rama R., Mills S. J. Etschmann B. Reithed F., Shustered J., Smithe D. J. Brugger. J. Love is in the Earth: A review of tellurium (bio)geochemistry in surface environments // *Earth- Science Reviews.* - 2020. - Vol. 204. - P. 103150.
89. Mudring, A.-V., Thallium Halides – New Aspects of the Stereochemical Activity of Electron Lone Pairs of Heavier Main-Group Elements. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2007: 882-890. <https://doi.org/10.1002/ejic.200600975>

90. 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, p. 54, 2009.
91. Nelmes R.J. Recent structural studies of the KDP-type transition: A review. *Ferroelectrics* 1984, 53, 207-214, <https://doi.org/10.1080/00150198408245050>
92. Ouarsal R., Lachkar M., Dusek M., Feifarová K., El Bali B. Dilead(II) hydrogenphosphite dinitrate. *Acta Cryst.* 2009 E65, i35. <https://doi.org/10.1107/S1600536809014469>
93. 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 // *American Mineralogist*. - 1990. - Vol. 75. - P. 1421-1425.
94. Prishchenko D.A., Tsirlin A.A., Tsurkan V., Loidl A., Jesche A., Mazurenko V.G. Antiferroelectric instability in the kagome francisites $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{X}$ (X=Cl, Br). // *Phys. Rev. B* 2017. V. 95. id. 064102. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.064102>
95. Range K.-J., Rögner P. An X-ray, Raman and IR study of $\alpha\text{-CsReO}_4$, the high-temperature modification of cesium perrhenate. *Z. Naturforsch.* 1992 47b, 1513–1520. <https://doi.org/10.1515/znb-1992-2103>
96. Rao C.N.R., Behera J.N., Dan M. Organically-templated metal sulfates, selenites and selenates. *Chem. Soc. Rev.* 2006, 35, 375-387. <https://doi.org/10.1039/B510396G>
97. Rees C.E., Thod H.G. Selenium isotope effects in the reduction of sodium selenite and of sodium selenate. *Can. J. Chem.* 1966 44, 419–427. <https://doi.org/10.1139/v66-057>
98. Rigaku PDXL: Integrated X-ray powder diffraction software. Rigaku Corporation, Oxford, U.K. 2016
99. Robinson P.D., Sen Gupta P.K., Swihart G.H., Houk L. Crystal structure, H positions, and the Se lone pair of synthetic chalcocite, $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{SeO}_3]$. *Am. Miner.* 1992, 77, 834–838.
100. Séby F., Potin-Gautier M., Giffaut E., Borge, G., Donard O. F. A critical review of thermodynamic data for selenium species at 25°C // *Chemical Geology*. - 2001. - Vol. 171. - P. 173-194.
101. 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, 11, 8459–8469. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.0c01259>
102. Semenova T. F., Rozhdestvenskaya I. V., Filatov S. K., Vergasova L. P. Crystal structure and physical properties of selenite $\text{Zn}_2(\text{SeO}_3)\text{Cl}_2$, a new mineral // *Mineralogical Magazine*. - 1992. - Vol. 56. - P. 241-245.

103. 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, 36:2555-2558
104. Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr.* 2015, *A71*, 3.
105. 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, *B40*, 1622-1625.
106. 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, *549*, 177-186.
107. 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, *178*, 2942-2946. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.07.005>
108. 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, *2*, 143-146.
109. 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 // *American Mineralogist*. - 2013. - Vol. 98. - P. 463-469.
110. Shannon R. D, Prewitt C. T. Revised values of effective ionic radii // *Acta Crystallographica*. - 1970. - Vol. B26. - P. 1046-1048.
111. Siidra O.I., Charkin D.O., Kovrugin V.M., Borisov A.S. $\text{K}(\text{Na,K})\text{Na}_2[\text{Cu}_2(\text{SO}_4)_4]$: a new highly porous anhydrous sulfate and evaluation of possible ion migration pathways. *Acta Crystallogr B* 2021 *77*:1003-1011
112. Siidra O. I., Chukanov N. V., Pekov I. V., Krivovichev S. V., Magganas A., Katerinopoulos A., Voudouris P.; $\text{Pb}_2(\text{AsO}_2\text{OH})\text{Cl}_2$, a new phase from the Lavrion ancient slags, Greece: occurrence and characterization. *Mineralogical Magazine* 2012;; *76* (3): 597–602. doi: <https://doi.org/10.1180/minmag.2012.076.3.10>
113. Siidra O.I., Kozin M.S., Depmeier W., Kayukov R.A., Kovrugin V.M. (2018) Copper-lead selenite bromides: A new large family of compounds partly having Cu^{2+} substructures derivable from Kagome-nets. *Acta Crystallogr B* *74*:712-724
114. Siidra OI, Vladimirova VA, Tsirlin AA, Chukanov NV, Ugolkov VL $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$, the first copper oxychloride vanadate: mineralogically inspired synthesis and magnetic behavior. *Inorg Chem* 2020, *59*:2136-2143

115. 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, 52, 12799-12805. <https://doi.org/10.1021/ic402066h>
116. Soda G., Chiba T. Hydrogen-bond network in ferroelectric lithium trihydrogen selenite, $\text{LiD}_3(\text{SeO}_3)_2$ by deuteron magnetic resonance. *J. Phys. Soc. Jpn.* 1969, 26, 717-722. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.26.717>
117. Spirovski F., Wagener M., Stefov V., Engelen B., Crystal structures of rubidium zinc bis (hydrogenselenate (IV)) chloride $\text{RbZn}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}$, and rubidium zinc bis (hydrogenselenate (IV)) bromide $\text{RbZn}(\text{HSeO}_3)_2\text{Br}$. *Z. Kristallogr. NCS* 2007, 222, 91.
118. 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, 179, 1192-1201. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.01.017>
119. 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.* 6 1973, 250–257, [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(73\)90188-6](https://doi.org/10.1016/0022-4596(73)90188-6).
120. Tellgren R., Liminga R., Hydrogen bond studies. LXXXVII. A neutron diffraction study of ammonium trihydrogen selenite, *Acta Crystallogr.* B30 1974, 2497–2499, <https://doi.org/10.1107/S0567740874007424>
121. 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, 262, 47.
122. 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, 79, 1351–1354. <https://doi.org/10.1021/ja01563a026>
123. 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, 65, 363-369.
124. Vegard L, Skoftefand G. Roentgenometrische Untersuchungen der aus den Substanzen CuCl , CuBr und CuI gebildeten binaeren Mischkristallsysteme. *Archiv for Mathematik og Naturvidenskab* 1942, 45:163-192
125. 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 // *European Journal of Mineralogy*. - 2014. - Vol. 26(3). -P. 439-449.
126. Wagener M. Synthese, Charakterisierung und strukturchemische Aspekte von Kupfer-und Silberchalkogenohalogeniden sowie von Halogeno-und Oxochalkogenaten (IV). Dissertation, Siegen, 2005. <https://d-nb.info/97663936X/34>
 127. 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, 40, 4455-4463. <https://doi.org/10.1039/C1CS15098G>
 128. Wells A.F., Bailey M. The structures of inorganic oxy-acids: the crystal structure of selenious acid. *J. Chem. Soc.* 1949, 1282-1288. <https://doi.org/10.1039/JR9490001282>
 129. West J.P., Hwu S.J. Noncentrosymmetric salt inclusion oxides: Role of salt lattices and counter ions in bulk polarity. // *J. Solid State Chem.* 2012. V. 195. P. 101–107. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.06.015>
 130. Wilcox J.S., Prideaux E.B.R. The dissociation constants of selenious acid. *J. Chem. Soc. Trans.* 1925, 127, 1543-1546. <https://doi.org/10.1039/CT9252701543>
 131. 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. 60, 18512–18520. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c03069>
 132. 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 59, 395-402. <https://doi.org/10.1080/00958970500262296>
 133. 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, 54, 5981–5990. <https://dx.doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b00789>
 134. Yakubovich OV, Steele IM, Dimitrova OV (2008) 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 C64:i62-i65 <https://doi.org/10.1107/S0108270108016454>
 135. Zhang D, Berger H, Kremer RK, Wulferding D, Lemmens P, Johansson 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 49, 9683-9688 <https://doi.org/10.1021/ic101431g>

136. Zhang D., Johnson M., Lidin S., Kremer R.K. The new nickel tellurite chloride compound $\text{Ni}_{15}\text{Te}_{12}\text{O}_{34}\text{Cl}_{10}$ – synthesis, crystal structure and magnetic properties. // Dalton Trans. 2013. V. 42. P. 1394-1399. <https://doi.org/10.1039/C2DT32158K>
137. 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, 647, 1269–1276 <https://doi.org/10.1002/zaac.202100024>
138. Zhao W., Pan S., Dong L., Yang Z., Chen Z., Zhang M., Zhang F. Hydrothermal synthesis, growth, and properties of a new chloride iodate. *J. Mol. Struct.* 2013, 1049, 288-292. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2013.06.058>
139. Zimmermann I., Kremer R.K., Johnsson M. Synthesis and crystal structure of the iron(III) oxotellurate(IV) phosphate oxide chloride $\text{Fe}_{11}(\text{TeO}_3)_2(\text{TeO}_4)_3(\text{PO}_4)_2\text{O}_4\text{Cl}_3$. Z. Anorg. Allg. Chem. 2014b 640, 2435-2438. <https://doi.org/10.1002/zaac.201400349>
140. Zimmermann I., Kremer R.K., Johnsson M. Two isostructural layered oxohalide compounds containing Mn^{2+} , Te^{4+} and Si^{4+} ; crystal structure and magnetic susceptibility. *J. Solid State Chem.* 2014a. 218, 6-9. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2014.05.027>
141. Zimmermann I., Johnsson M. A Synthetic route toward layered materials: introducing stereochemically active lone-pairs into transition metal oxohalides. // Cryst. Growth Des. 2014. V. 14. P. 5252-5259. <https://doi.org/10.1021/cg5010374>

Приложение

Таблица 1. Атомные координаты, тепловые параметры (\AA^2) и суммы валентных усилий (в валентных единицах, ν) в структуре

$\text{Pb}_5\text{Cu}^+_4(\text{SeO}_3)_4\text{Br}_6$.

атом	<i>B.V.S.</i>	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	U_{eq}	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
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
Cu1A ¹	n/a	½	0.281(2)	½	0.051(3)						
Cu1B ²	n/a	0.4845(3)	0.2322(12)	0.5011(5)	0.050*						
Cu2A ³	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)
Cu2B ⁴	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)

¹s.o.f. = 0.24; ²s.o.f. = 0.27; ³s.o.f. = 0.36; ⁴s.o.f. = 0.25. * - зафиксированы в процессе уточнения.

Таблица 2. Атомные координаты, тепловые параметры (\AA^2) и суммы валентных усилий (в валентных единицах, ν) в структуре

$\text{Pb}_8\text{Cu}^{2+}(\text{SeO}_3)_4\text{Br}_{10}$

Atom	<i>B.V.S.</i>	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	U_{eq}	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pb1	1.98	½	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	½	½	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	½	½	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	½	0.66049(15)	½	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 3. Атомные координаты, тепловые параметры (\AA^2) и суммы валентных усилий (в валентных единицах, νu) в структуре



Atom	<i>B.V.S.</i>	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	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)

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

Таблица 4. Анализ локального баланса валентности (в валентных единицах (v.u.) 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	Σ
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
Σ	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 5. Анализ локального баланса валентности (в валентных единицах (v.u.) 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	Σ
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
Σ	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 6. Анализ локального баланса валентности (в валентных единицах (v.u.) 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	$\Sigma_v a$
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
$\Sigma_v c$	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 7. Анализ локального баланса валентности (в валентных единицах (v.u.) 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	$\Sigma_v a$
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
$\Sigma_v c$	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	

Аннотация

Селен является значимым элементом как с точки зрения его минералогии и геохимии, так и практического применения. В природе селен встречается в основном как примесный элемент, однако в некоторых зонах минералообразования, таких как зоны окисления сульфидных руд или вулканические fumaroles, можно обнаружить отдельные минералы селена. Особенный интерес представляет кристаллохимия четырехвалентного селена ввиду стереохимической активности неподеленной пары электронов $4s^2$. Найдено около 50 минералов, как гидратированных, так и безводных, содержащих анион SeO_3^{2-} .

Наличие стереохимически-активной неподеленной пары электронов селена зачастую приводит к образованию нецентросимметричных и низкоразмерных кристаллических структур, которые могут проявлять необычные и важные прикладные свойства, в числе которых нелинейно-оптические, магнитные, пьезоэлектрические и другие. Введение в структуру катионов со стереохимической активностью позволяет увеличить разнообразие возможных архитектур, расширить список существующих соединений и изучить закономерности проявления кристаллохимических и физических свойств минералов и материалов.

В результате нашей работы было получено 8 новых соединений и 4 новых структурных типа. Все они являются низкоразмерными и представляют собой слои или цепочки, окруженные стереохимически-активными неподеленными парами электронов.

Синтезирован смешанный хлоридно-бромидный аналог минерала саррабусита. По данным монокристаллической рентгеновской дифракции решена его структура с лучшим показателем фактора сходимости, чем изначальное природное соединение. Также опробован метод химических газотранспортных реакций, воспроизводящий условия образования минералов на fumaroles, что позволило показать возможность образования саррабусита в зонах с вулканической активностью.

Получено несколько соединений, содержащих протонированную форму селенит-аниона. Среди них 2 полиморфные модификации $(NaCl)[Cu(HSeO_3)_2]$, нитратный аналог галогенидных соединений $KNO_3 \cdot 3H_2SeO_3$, и новые соединения с перренат-анионом $Pb_2(ReO_4)_2(SeO_3) \cdot 2H_2O$ и $Pb_2(ReO_4)_2(HPO_3) \cdot 2H_2O$. Последние доказывают возможность замещения селенитной группы на фосфитную, которая является структурным аналогом селенита ввиду наличия протона, непосредственно связанного с центральным атомом и играющим роль, аналогичную неподеленной электронной паре. Также улучшена структура $NaHSeO_3 \cdot 3H_2SeO_3$. Данные структуры построены на системе водородных связей, что указывает на их существенную роль в образовании кристаллов протонированных соединений.