

СИНТЕЗ СЛОЖНЫХ ГИДРОСЕЛЕНИТОВ ДВУХВАЛЕНТНЫХ d-МЕТАЛЛОВ С КАТИОНАМИ ОРГАНИЧЕСКИХ ДИАМИНОВ*Дмитриев Д.Н.⁽¹⁾, Чаркин Д.О.⁽¹⁾, Сийдра О.И.⁽²⁾, Гришаев В.Ю.⁽²⁾*⁽¹⁾ Московский государственный университет

119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

⁽²⁾ Санкт-Петербургский государственный университет

199034, г. Санкт-Петербург, Университетская набережная, д. 7/9

Химия соединений, содержащих оксоанионы селена (IV), представляет интерес по нескольким причинам. Во-первых, стереохимически активная неподеленная пара электронов селена (IV) может способствовать образованию пористых каркасов. Во-вторых, присутствие в структуре селенит- и/или гидроселенит-анионов, а также селенистой кислоты нередко приводит к образованию нецентросимметрических структур. Необычное семейство образуют так называемые «слоистые гидроселениты» переходных металлов (см. [1] и библиографию). Внутрислоевое пространство может заполняться и неорганическими, и органическими катионами, которые определяют особенности структуры. Цель настоящей работы - систематическое изучение закономерностей структурообразования у сложных гидроселенитов *d*-металлов на примере органических диаминов, в том числе выявление взаимосвязи «структура – размер и форма катионов».

Кристаллы исследуемых сложных гидроселенитов получали изотермическим выпариванием растворов, полученных при смешивании солей *d*-металлов, органических диаминов и селенистой кислоты. В качестве исходных соединений *d*-металлов использовали хлориды и бромиды Co^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} и Cd^{2+} (M^{2+}), в качестве органических диаминов были выбраны этилендиамин (en), пиперазин (pip) и N-метилпиперазин (mpip). Органические «наполнители» en и pip выбирали на основании имеющихся отдельных литературных данных [2], mpip выбран как простейший разветвленный гомолог.

Найдено, что искомые соединения состава $(\text{enH}_2)[\text{M}(\text{HSeO}_3)_2\text{X}_2]$ (X – галоген) образуются со всеми рассмотренными переходными металлами, кроме Ni^{2+} , при этом бромиды являются полными структурными аналогами хлоридов (что аналогично наблюдавшемуся в [1] для неорганических соединений $\text{A}[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2\text{X}]$, A – однозарядный катион.) Более объемный катион pipH_2^{2+} входит в межслоевое пространство только в случае $\text{M} = \text{Cu}$ и Cd , при этом структуры соединений меди и кадмия несколько отличаются при сохранении общего мотива. В остальных случаях образуются гидроселенит-диселениты $(\text{pipH}_2)[\text{M}(\text{HSeO}_3)_2(\text{Se}_2\text{O}_5)]$ с пористыми каркасами. Разветвленный катион mpipH_2^{2+} не участвует в образовании сложных структур, единственными выделенными кристаллическими продуктами являются его тетрагалогенометаллаты.

1. Charkin D. O., Markovski M. R., Sidra O. I., Nekrasova D. O., Grishayev V. Yu. // Z. Kristallogr. Cryst. Mat. 2019. Vol. 234. P. 739–747.

2. Pasha I., Choudhury A., Rao C. N. R. // Solid State Sci. 2003. Vol. 5. P. 257–262.