**Синтез и кристаллохимическое исследование галогенид-гидроселенитов двухвалентных металлов и органических катионов**

***Гришаев В.Ю.1, Омельченко Т.А.2, Дмитриев Д.Н.2***

Студент, 2 курс магистратуры

1Санкт-Петербургский государственный университет,  
Институт наук о Земле, Санкт-Петербург, Россия

2Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
Химический факультет, Москва, Россия

E–mail: st095904@student.spbu.ru

Так называемые «слоистые гидроселениты» двухвалентных металлов и катионов щелочных металлов или органических катионов с протонированными атомами азота принадлежат к семейству соединений с «открытыми структурами», которые могут обладать как необычной кристаллохимией, так и разнообразием важных в прикладном отношении свойств, например, магнитных. Общим элементом их кристаллических структур являются слои состава [M(HSeO3)2], где M = Co, Cu, Zn, Cd. В межслоевом пространстве могут располагаться катионы щелочных металлов или протонированные молекулы аминов, а также галогенид- или нитрат-анионы (см. работы [1, 2] и библиографию в них).

В то время как соединения меди, содержащие в межслоевом пространстве катионы щелочных металлов и/или аммония, изучены достаточно полно, возможность внедрения между металл-гидроселенитными слоями органических катионов продемонстрирована лишь на нескольких производных этилендиаммония (enH2)[M(HSeO3)2Cl2] (M = Co, Cu, Cd). Вопрос о возможности получения соединений с другими переходными металлами (в первую очередь Mn и Ni), а также с другими органическими основаниями остается открытым. Имеется лишь единичное указание на существования аналогичного гидроселенит-хлорида кадмия-пиперазиния, но данные о его структуре отсутствуют.

Цель настоящей работы состояла в систематическом поиске новых представителей с катионами этилендиаммония (enH22+), пиперазиния (pipH22+) и N-метилпиперазиния (mpipH22+). Синтез проводили растворным методом, исходя из галогенида двухвалентного металла, диамина и селенистой кислоты, взятой в 50 – 100% избытке, в соответствии с литературными данными.

Нами получена и структурно охарактеризована полная серия изоструктурных соединений: [enH2][M(HSeO3)2X2] (M = Mn, Co, Cu, Zn, Cd, X=Cl, Br); впервые показано образование аналогичных соединений с марганцем. К этому же семейству относятся и производные пиперазиния [pipH2][Cd(HSeO3)2X2] (X=Cl, Br) и [pipH2][Cu(HSeO3)2Cl2]. С катионом N-метилпиперазиния образуются соединения (mpipH2)[M(SeO3)(Se2O5)]; их аналоги при большом избытке селенистой кислоты образуются также с катионами enH22+ и pipH22+; получены также несколько соединений со сложными пористыми каркасами, включающими все компоненты, присутствующие в маточном растворе. Мы полагаем, что факторами, определяющими возможность образования слоистых структур, являются форма темплатирующего органического катиона и количество водородных связей, которое он может формировать с неорганическим каркасом.

**Литература**

1. D.O. Charkin, V.Yu. Grishaev, M.R. Markovski, D.O. Nekrasova, O.I. Siidra. Influence of the alkali cation size on the Cu2+ coordination environments in (AX)[Cu(HSeO3)2] (A = Na, K, NH4, Rb, Cs; X = Cl, Br) layered copper hydrogen selenite halides. // Z. Kristallogr. 2019. B. 234. S. 739-747.
2. M.R. Markovski, D.O. Charkin, D.O. Nekrasova, O.I. Siidra. Novel layered copper hydrogen selenite nitrates: synthesis, structure, and spectroscopic properties. // Z. Kristallogr. 2019. B. 234. S. 749-756.