

УДК 546.23

К 100-летию кафедры кристаллографии
Санкт-Петербургского государственного университета

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ (C₄H₁₂N₂)[Mn(HSeO₃)₂Cl₂] И [(C₄H₁₂N₂)Br]₂[Mn(HSeO₃)₂Br₂] – НОВЫХ ПРЕДСТАВИТЕЛЕЙ МОДУЛЯРНОГО СЕМЕЙСТВА “СЛОИСТЫХ ГИДРОСЕЛЕНИТОВ”

© 2025 г. В. Е. Киреев¹, Д. Н. Дмитриев^{1,2}, Д. О. Чаркин^{1,2}, С. М. Аксенов^{1,*}¹ФИЦ “Кольский научный центр РАН”, Апатиты, Россия²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*E-mail: aks.crys@gmail.com

Поступила в редакцию 29.10.2024 г.

После доработки 01.12.2024 г.

Принята к публикации 01.12.2024

Монокристаллы двух новых сложных гидроселенитов с органическими катионами – (C₄H₁₂N₂)[Mn(HSeO₃)₂Cl₂] (**1**) и [(C₄H₁₂N₂)Br]₂[Mn(HSeO₃)₂Br₂] (**2**) – выделены из продуктов реакции пиперазина, селенистой кислоты и галогенида марганца в водной среде. Кристаллические структуры **1** и **2** определены методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа и характеризуются моноклинной сингонией (**1**: $P2_1/c$, $a = 9.7557(7)$, $b = 7.3930(5)$, $c = 9.7660(6)$ Å, $\beta = 116.839(7)^\circ$; **2**: $P2_1/c$, $a = 14.4093(3)$, $b = 7.3822(1)$, $c = 10.3051(3)$ Å, $\beta = 101.553(2)^\circ$). Кристаллические структуры обоих соединений состоят из чередующихся слоев состава [Mn(HSeO₃)₂X₂]^{2–} ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) и слоев, образованных катионами пиперазиния. Соединение **1** является структурным аналогом описанного ранее соединения (C₄H₁₂N₂)[Cd(HSeO₃)₂Cl₂]. Кристаллическая структура соединения **2** относится к новому структурному типу, характеризуется модулярным строением и содержит слои, включающие в себя как катионы пиперазиния, так и анионы брома.

DOI: 10.31857/S0023476125030121, EDN: BCZYEW

ВВЕДЕНИЕ

Сочетание p -элементов в промежуточных степенях окисления с неподеленной электронной парой и галогенидных или нитратных анионов находит широкое применение в кристаллохимическом дизайне нецентросимметричных кристаллических структур [1–7]. Пристальное внимание в последние годы привлекают соединения, содержащие оксоанионы с неподеленной электронной парой (селениты, теллуриды, йодаты [4–10]) и катионы d - или f -элементов, в которых могут возникать магнитные и/или люминесцентные свойства. В структурном дизайне подобных соединений также широко используют принципы модулярной кристаллохимии [11–13]. Кроме того, структурное разнообразие этих соединений увеличивается за счет различных симметричных способов укладки модулей, что приводит к формированию модулярных структур и различных политипов [14–18].

Наиболее сильными донорами водородных связей являются частично протонированные оксоанионы,

а также аммонийные органические катионы, которые могут выступать в роли специфических темплатов неорганических архитектур. В качестве акцепторов выступают анионы сильных кислот – галогениды, сульфаты, нитраты [10, 19–21]. Несмотря на перспективные свойства некоторых представителей этой группы, соли частично протонированных анионов с неподеленными электронными парами (например, гидроселениты или гидроарсениты) изучены недостаточно полно.

Одной из системно исследованных групп являются гидроселениты меди со слоистыми мотивами, первые представители которых были описаны в [22–25], в дальнейшем их активно изучали [19, 26–35]. В структуре этих соединений присутствуют нейтральные слои [Cu(HSeO₃)₂] с плоскоквадратным окружением анионов Cu²⁺, которые в большинстве случаев “дополняются” анионами галогена или нитрата, занимающими аксиальные позиции в сильно искаженных октаэдрах *транс*-CuO₄X₂ ($X = \text{O}, \text{Cl}, \text{Br}$). Родственные структуры с

подобными слоями могут быть получены и среды соединений цинка [26], кобальта [32–35], кадмия [27], никеля и марганца [19]. Кристаллохимия этого семейства разнообразна, однако его исследования, по сути, развивались по двум независимым направлениям. Наибольшее разнообразие структур сегодня наблюдается среди “прототипных” соединений меди [19, 22–25, 28–31, 34]. На некоторых примерах показана возможность вхождения в состав слоев $[M(\text{HSeO}_3)_2]$ различных катионов M^{2+} . В частности, в [19] отмечено, что гибридные органо-неорганические соединения состава $(\text{enH}_2)[M(\text{HSeO}_3)_2X_2]$ (enH_2^{2+} – катион этилендиамина) могут быть получены для $M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$ и Cd , $X = \text{Cl}$ и Br . Также описано получение двух слоистых гидроселенит-галогенидов пиперазиния $(\text{ppzH}_2)[M(\text{HSeO}_3)_2X_2]$ ($\text{ppzH}_2 = \text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2$) с $M = \text{Cd}$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) (ppzH_2^{2+} – катион пиперазиния $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2^{2+}$) [19, 27]. За этим исключением слоистые гидроселениты, темплатированные пиперазином, практически не исследованы.

Настоящая работа является частью систематического исследования структурной химии “слоистых гидроселенитов” и их аналогов, начатых на кафедре кристаллографии СПбГУ [19, 28–31, 36, 37], и посвящена описанию структуры двух новых представителей этого семейства $(\text{ppzH}_2)[\text{Mn}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}_2]$ (**1**) и $[(\text{ppzH}_2)\text{Br}]_2[\text{Mn}(\text{HSeO}_3)_2\text{Br}_2]$ (**2**) – гидроселенит-галогенидов марганца, темплатированных катионами пиперазиния.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Синтез. Использовали методику, разработанную ранее в [19, 29–31]. В качестве исходных реагентов брали гексагидрат пиперазина, сelenистую кислоту и соответствующие галогениды марганца в виде одномолярных растворов. 1 мл раствора MnX_2 ($X = \text{Cl}$ и Br) смешивали с 3 мл 1 М H_2SeO_3 , после чего по каплям при перемешивании добавляли 1 мл раствора пиперазина. Как показано ранее [19, 29–31], избыток сelenистой кислоты необходим для подавления образования нерастворимых селенитов металлов и конкурентного образования галогенометаллатов, которые легко формируются при добавлении дополнительной галогеноводородной кислоты и в случае пиперазиния малорастворимы в воде [19]. Небольшое помутнение раствора после добавления пиперазина исчезало после перемешивания и нагревания до 50–60°C в течение 5–10 мин. Растворы галогенидов подвергали изотермическому испарению при комнатной температуре. Образование игольчатых розовых кристаллов наблюдали через несколько недель. Кристаллы отбирали и хранили в плотно закрытых емкостях в небольшом количестве маточного раствора.

Рентгеноструктурный анализ. Монокристаллы новых соединений **1** и **2** были отобраны с

использованием поляризационного микроскопа. Массив дифракционных данных получен на монокристалльном дифрактометре Rigaku XtaLAB Synergy-S (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор, детектор Hybrid Pixel Array). Уточнение параметров элементарной ячейки, интегрирование данных и введение поправок на фоновое излучение, фактор Лоренца и поляризацию выполнены с использованием пакета программ CrysAlis [38]. Кристаллографические параметры и данные эксперимента приведены в табл. 1.

Модели кристаллических структур получены методом charge flipping с помощью программы SUPERFLIP [39], а дальнейшее уточнение выполнено с использованием программ Jana2006 [40] и Jana2020 [41] в анизотропном приближении атомных смещений. Характеристики координационных полиэдров и расстояния катион–анион приведены в табл. 2. Атомы водорода были локализованы из разностных карт Фурье электронной плотности. Геометрические характеристики водородных связей представлены в табл. 3. Структурные данные депонированы в Кембриджский банк данных (CCDC 2392510 и 2392511).

РЕЗУЛЬТАТЫ

Данные рентгеноструктурного анализа показывают, что из растворов с изначально одинаковым соотношением реагентов $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2 : \text{MnX}_2 : \text{H}_2\text{SeO}_3 = 1 : 1 : 3$ с $X = \text{Cl}$ и Br кристаллизуются соединения разного состава с родственными, но не идентичными структурами. Из хлоридного раствора кристаллизуется гидроселенит состава $(\text{ppzH}_2)[\text{Mn}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}_2]$ (**1**), из бромидного – $[(\text{ppzH}_2)\text{Br}][\text{Mn}(\text{HSeO}_3)_2\text{Br}_2]$ (**2**).

Кристаллическая структура соединения **1** (рис. 1а) изоструктурна описанным ранее соединениям состава $(\text{ppzH}_2)[\text{Cd}(\text{HSeO}_3)_2X_2]$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) [19, 27], основу которой составляют слои двух типов, параллельные (100). Отрицательно заряженный гетерополиэдрический слой образован MnF_6 -октаэдрами ($\phi = \text{O}^{2-}, \text{Cl}^-$), объединенными через кислородные вершины с $[\text{SeO}_2(\text{OH})]$ -треугольниками (рис. 1б). Положительно заряженный слой образован изолированными катионами ppzH_2^{2+} , которые объединяются с гетерополиэдрическим слоем посредством связей $\text{N} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$ (расстояние $\text{H} \cdots \text{O}$ составляет 2.414 Å) и $\text{N} \cdots \text{H} \cdots \text{Cl}$ (расстояние $\text{H} \cdots \text{Cl}$ равно 2.404 и 2.591 Å) (рис. 1в). В гетерополиэдрическом слое катион Mn^{2+} располагается в центре искаженного октаэдра *транс*- $[\text{MnO}_4\text{Cl}_2]$, в вершинах которого находятся атомы кислорода четырех групп HSeO_3^- и два аниона Cl^- . Анионы HSeO_3^- также образуют прочные димеры внутри гетерополиэдрического слоя. Короткие расстояния $\text{H} \cdots \text{O}$ (~1.95 Å) свидетельствуют о достаточно прочных водородных связях между соседними

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения кристаллической структуры новых соединений **1** и **2**

Соединение	1	2
Химическая формула	$(C_4N_2H_{12})[Mn(HSeO_3)_2Cl_2]$	$[(C_4N_2H_{12})Br][Mn(HSeO_3)_2Br_2]$
Сингония, пр. гр, Z	Моноклинная, $P2_1/c$, 2	
$a, b, c, \text{\AA}$	9.7557(7), 7.3930(5), 9.7660(6)	14.4093(3), 7.3822(1), 10.3051(3)
β , град	116.839(7)	101.553(2)
$V, \text{\AA}^3$	628.49(8)	1073.97(4)
	2	
$D_x, \text{г}\cdot\text{см}^{-3}$	2.4832	2.4949
Дифрактометр	Rigaku XtaLAB Synergy-S (Hybrid Pixel Array детектор)	
Излучение; $\lambda, \text{\AA}$	MoK_α ; 0.71073	
$\mu, \text{мм}^{-1}$	7.283	11.475
$F(000)$	454	766
$\theta_{\min}-\theta_{\max}$, град	3.61–33.49	3.42–33.31
Пределы h, k, l	$-14 \leq h \leq 13, -10 \leq k \leq 11, -14 \leq l \leq 14$	$-21 \leq h \leq 18, -10 \leq k \leq 11, -15 \leq l \leq 13$
Общее число отражений/ усредненных/независимых с $I > 3\sigma(I)$; $R_{\text{ур}}$, %	11315/2142/1759; 4.68	22756/3513/2240; 8.25
Метод уточнения	МНК по F	
R_1/wR_2 [$I > 3\sigma(I)$]	1.98/2.03	3.38/2.64
R_1/wR_2 по всем отражениям	3.03/2.18	7.70/3.03
Весовая схема	$1/\sigma^2(F) + 0.0001F^2$	$1/\sigma^2(F) + 0.0001F^2$
Число уточняемых параметров	107	167
$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}, \text{э}\cdot\text{\AA}^{-3}$	–0.37/0.46	–0.98/1.04
S	1.06	1.17
CCDC	2392510	2392511

$[\text{SeO}_2(\text{OH})]$ -треугольниками и возможным переносе протона [42–44], что в общем характерно для кислых селенатов, сульфатов, фосфатов и других соединений [45–50].

По сравнению с единственным известным соединением $(\text{enH}_2)[\text{Mn}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}_2]$ [19] (enH_2^{2+} – катион этилендиаммония, $\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2^{2+}$), содержащим слои того же состава и топологии, расстояния $\text{Mn}-\text{O}$ и $\text{Mn}-\text{Cl}$ в октаэдрах MnO_4Cl_2 практически не изменяются: 2.176 и 2.557 $\text{\AA}$ в структуре $(\text{enH}_2)[\text{Mn}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}_2]$ и 2.175 и 2.571 $\text{\AA}$ в структуре $(\text{ppzH}_2)[\text{Mn}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}_2]$ соответственно. Таким образом, структура гетерополиэдрических анионных слоев, содержащих преимущественно ковалентные и прочные водородные связи, оказывается мало чувствительной к природе межслоевых катионов. То же самое отмечалось при сравнении

кристаллических структур родственных соединений $(\text{enH}_2)[\text{Cd}(\text{HSeO}_3)_2\text{X}_2]$ и $(\text{ppzH}_2)[\text{Cd}(\text{HSeO}_3)_2\text{X}_2]$ [19].

Окружение катиона пиперазиния в структурах **1** и $(\text{ppzH}_2)[\text{Cd}(\text{HSeO}_3)_2\text{X}_2]$ также практически одно и то же (рис. 1в). Оба “ониевых” атома азота образуют три водородные связи, причем один атом водорода образует связь с анионом хлора и одну с терминальным атомом кислорода в HSeO_3^- , который не образует водородную связь в димере, второй – только с анионом хлора.

Соединение **2** также принадлежит обширному семейству “слоистых гидроселенитов”, однако обладает более сложной структурой и является первым и пока что единственным представителем нового структурного типа, характеризующегося модулярным строением и другим соотношением

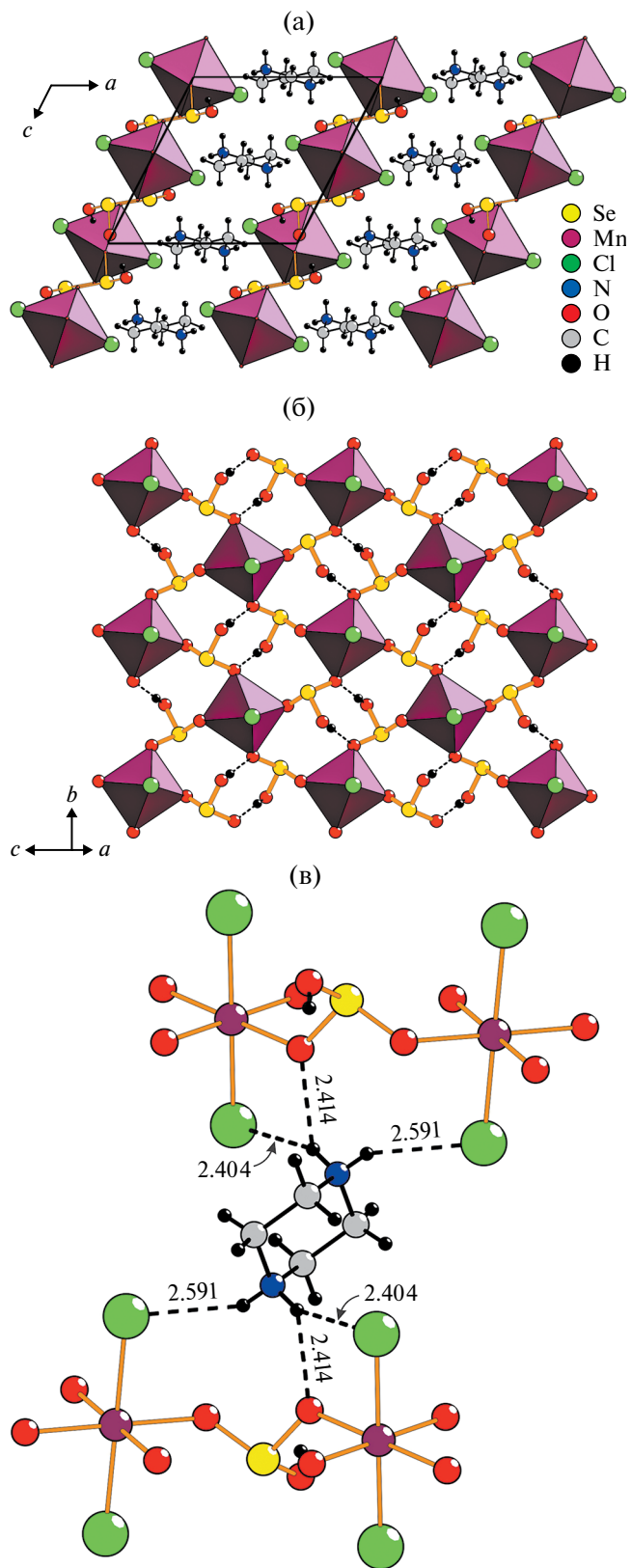
Таблица 2. Межатомные расстояния в кристаллических структурах соединений **1** и **2**

Связь	Расстояние, Å	Связь	Расстояние, Å
Se1–O2	1.663(2)	Se1–O2	1.661(3)
–O3	1.677(6)	–O3	1.680(3)
–O1	1.759(2)	–O1	1.773(2)
Среднее	1.699	Среднее	1.704
Mn1–O3	2.163(1) × 2	Mn1–O3	2.203(2) × 2
–O2	2.187(3) × 2	–O2	2.214(2) × 2
–Cl1	2.571(7) × 2	–Br1	2.678(1) × 2
Среднее	2.307	Среднее	2.365
N1–C2	1.487(3)	N1–C1	1.484(5)
–C1	1.492(4)	–C4	1.492(4)
C1–N1	1.492(4)	N2–C2	1.482(5)
–C2	1.512(4)	–C3	1.498(5)
C2–N1	1.487(3)	C1–N1	1.484(5)
–C1	1.512(4)	–C3	1.514(7)
		C2–N2	1.482(5)
		–C4	1.495(6)
		C3–N2	1.498(5)
		–C1	1.514(7)
		C4–N1	1.492(4)
		–C2	1.495(6)

Таблица 3. Геометрические характеристики водородных связей в соединениях **1** и **2**

$D-H\cdots A$	$\angle DHA$, град	$D\cdots A$, Å	$D-H$, Å	$H\cdots A$, Å
Соединение 1				
N1–H1 $\cdots$ Cl1	147(2)	3.233(5)	0.817(3)	2.40(3)
N1–H2 $\cdots$ Cl1	154(2)	3.304(3)	0.893(3)	2.59(3)
N1–H2 $\cdots$ O2	119(2)	2.949(1)	0.893(3)	2.41(3)
O1–H7 $\cdots$ O3	178(3)	2.660(1)	0.707(2)	1.95(2)
Соединение 2				
N1–H1 $\cdots$ Br1	172(3)	3.347(3)	0.895(4)	2.54(4)
N2–H3 $\cdots$ Br2	166(3)	3.232(4)	0.976(4)	2.30(4)
N2–H4 $\cdots$ Br2	149(2)	3.292(4)	0.828(5)	2.54(4)
N1–H2 $\cdots$ O2	138(4)	2.900(4)	0.830(4)	2.23(4)
O1–H13 $\cdots$ O3	160(4)	2.703(4)	0.812(5)	1.93(4)

(органический слой) : (гидроселенитный слой) = 2 : 1. Возникающий положительный заряд компенсируется внедрением дополнительных крупных X-анионов в органический слой. В кристаллической структуре соединения **2** также присутствуют слои двух типов (рис. 2а). Гетерополиэдрический

**Рис. 1.** Общий вид кристаллической структуры $(ppzH_2)[Mn(HSeO_3)_2Cl_2]$ (а), гетерополиэдрический слой $[Mn(HSeO_3)_2Cl_2]$ (б) и координационное окружение катиона пиперазина (в).

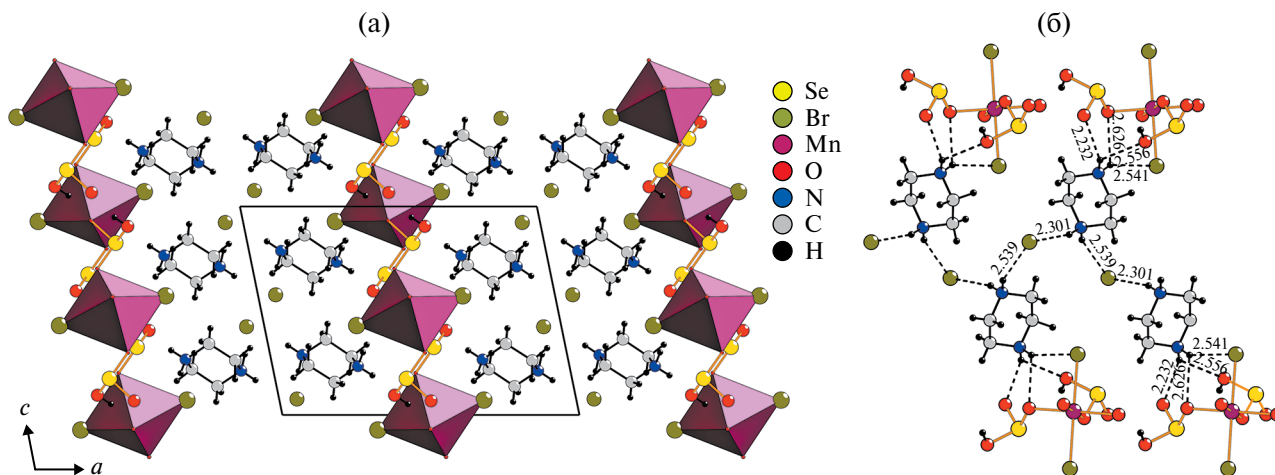


Рис. 2. Общий вид кристаллической структуры $[(\text{ppzH}_2)\text{Br}]_2[\text{Mn}(\text{HSeO}_3)_2\text{Br}_2]$ (а), особенности окружения катионов ppzH_2^{2+} (октаэдры MnO_4Br_2) и характеристики водородных связей (б).

слоя состава $[\text{Mn}(\text{HSeO}_3)_2\text{Br}_2]^{2-}$ топологически идентичен слоям в кристаллических структурах соединения **1**, а также $(\text{enH}_2)[\text{Mn}(\text{HSeO}_3)_2\text{Br}_2]$ [19] (рис. 16). Отрицательно заряженные гетерополиэдрические слои в структуре соединения **2** чередуются с двумя положительными слоями состава $[(\text{ppzH}_2)\text{Br}]^+$, которые образованы катионами ppzH_2^{2+} , а также анионами Br^- , объединенными с помощью связей $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Br}$ (расстояние $\text{H}\cdots\text{Br}$ равно 2.301 и 2.539 Å) (рис. 26). Ширина катионного слоя примерно в 2 раза больше, чем ширина слоя в соединении **1**, и составляет ~ 9.7 Å. С гетерополиэдрическим слоем катионы ppzH_2^{2+} связаны с помощью связей $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ (расстояния $\text{H}\cdots\text{O}$ варьируются от 2.232 до 2.626 Å) и $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Br}$ (расстояние $\text{H}\cdots\text{Br}$ составляет 2.541 Å).

При сопоставлении структуры анионного слоя $[\text{Mn}(\text{HSeO}_3)_2\text{Br}]^{2-}$ в соединении **2** и $(\text{enH}_2)[\text{Mn}(\text{HSeO}_3)_2\text{Br}]$ [19], в отличие от предыдущего случая, наблюдаются некоторые различия в межатомных расстояниях. В частности, расстояния $\text{Mn}-\text{O}$ и $\text{Mn}-\text{Br}$ в структуре **2** составляют 2.209 и 2.678 Å, в соединении с катионом enH_2^{2+} – 2.168 и 2.743 Å соответственно, т.е. происходят расширение октаэдра в экваториальной плоскости и сжатие вдоль оси $\text{Br}-\text{Mn}-\text{Br}$. Это можно связать с большим объемом катиона ppzH_2^{2+} по сравнению с enH_2^{2+} и увеличением “толщины” органического слоя. В то же время межатомные расстояния в ковалентных анионах HSeO_3^- практически не изменяются при переходе от структуры **1** к структуре **2**.

Кристаллическую структуру соединения **2** можно рассматривать в рамках концепции модулярной кристаллохимии, которая широко применяется при дизайне не только неорганических [11, 51], но и органических и гибридных соединений [52–54], в частности для описания структуры и свойств перовскитоподобных материалов [55–58]. Так, в

кристаллической структуре соединения **2** можно выделить три типа слоистых модулей: отрицательно заряженный *M*-модуль, представленный гетерополиэдрическим слоем состава $[\text{Mn}(\text{HSeO}_3)_2\text{Br}_2]^{2-}$; положительно заряженный *O*-модуль, образованный катионами ppzH_2^{2+} ; отрицательно заряженный *X*-модуль из дополнительных крупных *X*-анионов, которые компенсируют избыточный положительный заряд. Модули укладываются в последовательности ...*МОХОМ*..., а кристаллохимическую формулу соединения **2** в таком случае можно записать в виде ${}^O\{(\text{ppzH}_2)_2\}_2{}^M\{\text{Mn}(\text{HSeO}_3)_2\text{Br}_2\}^X\{\text{Br}_2\}$. Таким образом, можно говорить о модулярной серии “слоистых гидроселенитов”, где соотношение между *O*- и *M*-модулями контролируется внедрением дополнительного *X*-модуля. Подобные сложные модулярные взаимоотношения довольно распространены среди природных соединений, например в модулярной серии молибдофиллит $(\text{Pb}_8\text{Mg}_9[\text{Si}_{10}\text{O}_{28}(\text{OH})_8\text{O}_2(\text{CO}_3)_3]\cdot\text{H}_2\text{O})$ —бритвинит $(\text{Pb}_{15}\text{Mg}_9[\text{Si}_{10}\text{O}_{28}](\text{BO}_3)_4(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_{12}\text{O}_2)$ —роймиллерит $(\text{Pb}_{24}\text{Mg}_9[\text{Si}_{10}\text{O}_{28}](\text{CO}_3)_{10}(\text{BO}_3)(\text{SiO}_4)(\text{OH})_{13}\text{O}_5)$ [59].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как указано выше, соединение **2** является первым и пока что единственным представителем нового структурного типа среди неорганических “слоистых гидроселенитов”, в котором катионные слои образованы не индивидуальными неорганическими или органическими катионами, а более сложными катионно-анионными ансамблями. Такие сложные слои присутствуют только в структуре $[(\text{NH}_4)_3(\text{NO}_3)][\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2(\text{NO}_3)_2]$ (рис. 3) [23], в образовании которых, по-видимому, важную, если не определяющую, роль играют водородные связи между катионами аммония и нитрат-анионами.

Еще одним важным условием является соответствие геометрических параметров катионных и

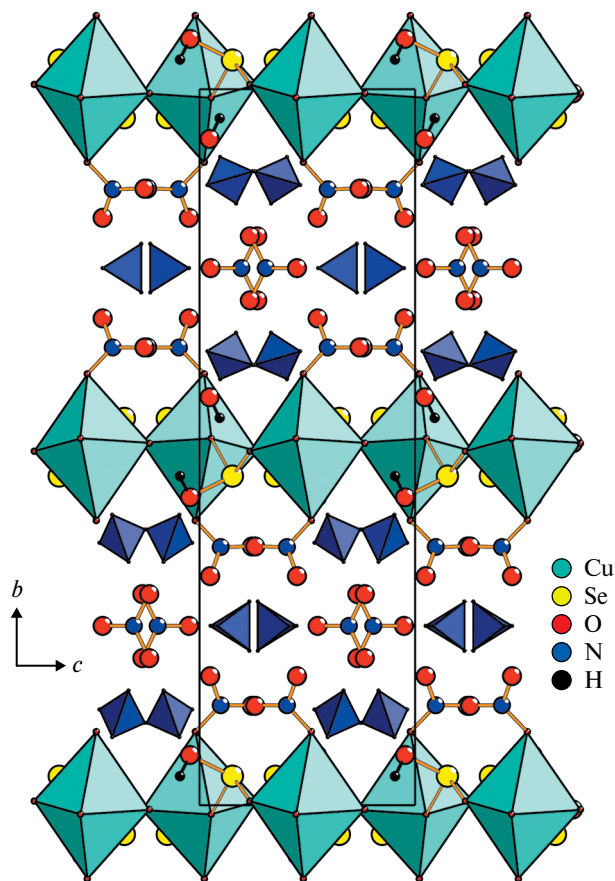


Рис. 3. Общий вид кристаллической структуры $[(\text{NH}_4)_3(\text{NO}_3)]\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2(\text{NO}_3)_2$. Показаны октаэдры CuO_6 и тетраэдры NH_4 .

анионных слоев. В частности, слоистые гидроселенит-нитраты рубидия, цезия и аммония имеют разный состав [21], а с катионами натрия, калия, этилендиаммония и пиперазиния они не образуются вовсе [11, 21]. Ранее слоистые гидроселенит-галогениды пиперазиния были получены только для катиона Cd^{2+} , при этом хлорид и бромид изоструктурны. Различие в структуре наблюдается только для меньшего по размеру Mn^{2+} . С этой точки зрения представляет интерес поиск слоистых гидроселенитов пиперазиния и других катионов d -металлов, в частности меди, кобальта и цинка. Исследования, посвященные выяснению этого вопроса, проводятся в настоящее время, их результаты будут доложены в следующих сообщениях.

ВЫВОДЫ

Методом изотермического испарения были синтезированы два новых соединения с катионом ppzH_2^{2+} , относящихся к семейству “слоистых гидроселенитов”, но различающихся стехиометрией. Установлено, что кристаллические структуры обоих соединений состоят из чередующихся слоев

состава $[\text{Mn}(\text{HSeO}_3)_2\text{X}_2]^{2-}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) и слоев, образованных катионами ppzH_2^{2+} . Соединение 1 является структурным аналогом описанного ранее соединения $(\text{ppzH}_2)[\text{Cd}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}_2]$. Кристаллическая структура соединения 2 сложнее и содержит слои, включающие в себя как катионы пиперазиния, так и дополнительные анионы брома. Формируется модулярный тип укладки слоев, что позволяет говорить о модулярной серии “слоистых гидроселенитов”, где соотношение между O - и M -модулями контролируется внедрением дополнительного X -модуля.

Работа выполнена в рамках государственного задания № 122011300125-2. Модулярный анализ выполнен при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 20-77-10065-П).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ok K.M. // Acc. Chem. Res. 2016. V. 49. P. 2774. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.6b00452>
2. Lin H., Li Y.-Y., Li M.-Y. et al. // J. Mater. Chem. C. 2019. V. 7. P. 4638. <https://doi.org/10.1039/C9TC00647H>
3. Handy J.V., Zaheer W., Rothfuss A.R.M. et al. // Chem. Mater. 2022. V. 34. P. 1439. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c03762>
4. Hu C.-L., Mao J.-G. // Coord. Chem. Rev. 2015. V. 288. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.01.005>
5. Yan M., Xue H.-G., Guo S.-P. // Cryst. Growth Des. 2021. V. 21. P. 698. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.0c01407>
6. Christy A.G., Mills S.J., Kampf A.R. // Mineral. Mag. 2016. V. 80. P. 415. <https://doi.org/10.1180/minmag.2016.080.093>
7. Kovrugin V.M., Colmont M., Siidra O.I. et al. // J. Cryst. Growth. 2017. V. 457. P. 307. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.01.006>
8. Millet P., Johnsson M., Pashchenko V. et al. // Solid State Ionics. 2001. V. 141–142. P. 559. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(01\)00765-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(01)00765-2)
9. Kim S.-H., Yeon J., Sefat A.S. et al. // Chem. Mater. 2010. V. 22. P. 6665. <https://doi.org/10.1021/cm102659w>
10. Charkin D.O., Grishaev V.Y., Omelchenko T.A. et al. // Solid State Sci. 2023. V. 137. P. 107116. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2023.107116>
11. Aksenov S.M., Charkin D.O., Banaru A.M. et al. // J. Struct. Chem. 2023. V. 64. P. 1797. <https://doi.org/10.1134/S0022476623100013>
12. Reutova O.V., Belokoneva E.L., Volkov A.S., Dimitrova O.V. // Crystallography Reports. 2024. V. 69 P. 485. <https://doi.org/10.1134/S1063774524601382>
13. Reutova O.V., Belokoneva E.L., Volkov A.S., Dimitrova O.V. // Symmetry. 2023. V. 15. P. 1777. <https://doi.org/10.3390/sym15091777>

14. Charkin D.O., Dolgikh V.A., Omelchenko T.A. et al. // Symmetry. 2022. V. 14. P. 2087.
<https://doi.org/10.3390/sym14102087>
15. Murtazoev A.F., Berdonosov P.S., Aksenov S.M. et al. // Acta Cryst. B. 2023. V. 79. P. 176.
<https://doi.org/10.1107/S2052520622012227>
16. Reutova O., Belokoneva E., Volkov A., Dimitrova O. // Symmetry. 2021. V. 13. P. 1477.
<https://doi.org/10.3390/sym13081477>
17. Reutova O., Belokoneva E., Volkov A. et al. // Symmetry. 2022. V. 14. P. 1699.
<https://doi.org/10.3390/sym14081699>
18. Belokoneva E.L., Reutova O.V., Dimitrova O.V. et al. // CrystEngComm. 2023. V. 25. P. 4364.
<https://doi.org/10.1039/D3CE00461A>
19. Charkin D.O., Nazarchuk E.V., Dmitriev D.N. et al. // Int. J. Mol. Sci. 2023. V. 24. P. 14202.
<https://doi.org/10.3390/ijms241814202>
20. May M., Debrus S., Venturini J. et al. // J. Mol. Struct. 1997. V. 436–437. P. 327.
[https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(97\)00113-0](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(97)00113-0)
21. Yankova R., Yotova T. // Chem. Data Collect. 2022. V. 42. P. 100947.
<https://doi.org/10.1016/j.cdc.2022.100947>
22. Effenberger H. // Z. Krist. 1985. V. 173. P. 267.
<https://doi.org/10.1524/zkri.1985.173.3-4.267>
23. Lafront A.M., Trombe J.C. // Inorg. Chim. Acta. 1995. V. 234. P. 19.
[https://doi.org/10.1016/0020-1693\(95\)04500-9](https://doi.org/10.1016/0020-1693(95)04500-9)
24. Lafront A.-M., Trombe J.-C., Bonvoisin J. // Inorg. Chim. Acta. 1995. V. 238. P. 15.
[https://doi.org/10.1016/0020-1693\(95\)04659-W](https://doi.org/10.1016/0020-1693(95)04659-W)
25. Trombe J.-C., Lafront A.-M., Bonvoisin J. // Inorg. Chim. Acta. 1997. V. 262. P. 47.
[https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(97\)05501-1](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(97)05501-1)
26. Spirovski F., Wagener M., Stefov V., Engelen B. // Z. Krist. 2007. V. 222. P. 91.
<https://doi.org/10.1524/ncrs.2007.0037>
27. Pasha I., Choudhury A., Rao C.N.R. // Solid State Sci. 2003. V. 5. P. 257.
[https://doi.org/10.1016/S1293-2558\(02\)00100-0](https://doi.org/10.1016/S1293-2558(02)00100-0)
28. Kovrugin V.M., Krivovichev S.V., Mentré O., Colmont M. // Z. Krist. 2015. V. 230. P. 573.
<https://doi.org/10.1515/zkri-2015-1849>
29. Charkin D.O., Markovski M.R., Siidra O.I. et al. // Z. Krist. 2019. V. 234. P. 739.
<https://doi.org/10.1515/zkri-2019-0042>
30. Markovski M.R., Charkin D.O., Siidra O.I., Nekrasova D.O. // Z. Krist. 2019. V. 234. P. 749.
<https://doi.org/10.1515/zkri-2019-0036>
31. Grishaev V.Y., Siidra O.I., Markovski M.R. et al. // Z. Krist. 2023. V. 238. P. 177.
<https://doi.org/10.1515/zkri-2023-0004>
32. Wagener M. “Synthese Charakterisierung und struktur-chemische Aspekte von Kupfer- und Silberchalkogenohalogeniden sowie von Halogeno- und Oxochalkogenaten(IV)”. Universität Siegen 2005. <https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:hbz:467-1092>
33. Johnston M.G., Harrison W.T.A. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2000. V. 626. P. 2487.
[https://doi.org/10.1002/1521-3749\(200012\)626:12<2487::AID-ZAAC2487>3.0.CO;2-E](https://doi.org/10.1002/1521-3749(200012)626:12<2487::AID-ZAAC2487>3.0.CO;2-E)
34. Feng M.-L., Prosvirin A.V., Mao J.-G., Dunbar K.R. // Chem. Eur. J. 2006. V. 12. P. 8312.
<https://doi.org/10.1002/chem.200600031>
35. Johnston M.G., Harrison W.T.A. // Acta Cryst. E. 2003. V. 59. P. i62.
<https://doi.org/10.1107/S1600536803006378>
36. Charkin D.O., Banaru A.M., Dmitriev D.N. et al. // Struct. Chem. 2024. V. 35. P. 39.
<https://doi.org/10.1007/s11224-023-02254-5>
37. Charkin D.O., Kireev V.E., Dmitriev D.N. et al. // Struct. Chem. 2024. P. 1.
<https://doi.org/10.1007/s11224-024-02375-5>
38. Oxford Diffraction CrysAlisPro. Oxford Diffraction Ltd Abingdon Oxfordshire UK, 2009.
39. Palatinus L., Chapuis G. // J. Appl. Cryst. 2007. V. 40. P. 786.
<https://doi.org/10.1107/S0021889807029238>
40. Petricek V., Dusek M., Palatinus L. // Z. Krist. 2014. V. 229. P. 345.
<https://doi.org/10.1515/zkri-2014-1737>
41. Petříček V., Palatinus L., Plášil J., Dušek M. // Z. Krist. 2023. V. 238. P. 271.
<https://doi.org/10.1515/zkri-2023-0005>
42. Choudhury R.R., Chitra R., Kesari S. et al. // Mol. Phys. 2022. V. 120. P. e2003457.
<https://doi.org/10.1080/00268976.2021.2003457>
43. Chukanov N.V., Rastsvetaeva R.K., Zubkova N.V. et al. // J. Raman Spectrosc. 2024. V. 55. № 5. P. 581.
<https://doi.org/10.1002/jrs.6656>
44. Chukanov N.V., Vigasina M.F., Rastsvetaeva R.K. et al. // J. Raman Spectrosc. 2022. V. 53. P. 1188.
<https://doi.org/10.1002/jrs.6343>
45. Aksenov S.M., Chukanov N.V., Tarasov V.P. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 2024. V. 189. P. 111944.
<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2024.111944>
46. Yamnova N.A., Aksenov S.M., Borovikova E.Y. et al. // Crystallography Reports. 2019. V. 64. P. 228.
<https://doi.org/10.1134/S1063774519020342>
47. Makarova I., Grebenev V., Dmitricheva E. et al. // Acta Cryst. B. 2016. V. 72. P. 133.
<https://doi.org/10.1107/S2052520615023069>
48. Makarova I., Grebenev V., Dmitricheva E. et al. // Acta Cryst. B. 2014. V. 70. P. 218.
<https://doi.org/10.1107/S2052520613029892>
49. Selezneva E.V., Makarova I.P., Malyshkina I.A. et al. // Acta Cryst. B. 2017. V. 73. P. 1105.
<https://doi.org/10.1107/S2052520617012847>

50. Makarova I.P., Isakova N.N., Kalyukanov A.I. *et al.* // Acta Cryst. B. 2024. V. 80. P. 201.
<https://doi.org/10.1107/S2052520624003470>
51. Ferraris G., Makovicky E., Merlino S. Crystallography of Modular Materials. Oxford: New York: Oxford University Press, 2008.
52. Jones J.T.A., Hasell T., Wu X. *et al.* // Nature. 2011. V. 474. P. 367.
<https://doi.org/10.1038/nature10125>
53. Frišić T., MacGillivray L.R. // Croat. Chem. Acta. 2006. V. 79. P. 327.
54. Qian X., Gu X., Yang R. // Nano Energy. 2017. V. 41. P. 394.
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.09.047>
55. Aubrey M.L., Saldivar Valdes A., Filip M.R. *et al.* // Nature. 2021. V. 597. P. 355.
<https://doi.org/10.1038/s41586-021-03810-x>
56. Yu S., Liu P., Xiao S. // J. Mater. Sci. 2021. V. 56. P. 11656.
<https://doi.org/10.1007/s10853-021-06038-2>
57. Marchenko E.I., Korolev V.V., Mitrofanov A. *et al.* // Chem. Mater. 2021. V. 33. P. 1213.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c03935>
58. Marchenko E.I., Kobeleva E.A., Eremin N.N. *et al.* // Mendeleev Commun. 2024. V. 34. P. 650.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2024.09.008>
59. Chukanov N.V., Jonsson E., Aksenov S.M. *et al.* // Phys. Chem. Miner. 2017. V. 44. P. 685.
<https://doi.org/10.1007/s00269-017-0893-2>

SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURES OF $(C_4H_{12}N_2)[Mn(HSeO_3)_2Cl_2]$ AND $[(C_4N_{12}N_2)Br]_2[Mn(HSeO_3)_2Br_2]$: NEW REPRESENTATIVES OF THE MODULAR FAMILY OF “LAYERED HYDROSELENITES”

V. E. Kireev^a, D. N. Dmitriev^{a,b}, D. O. Charkin^{a,b}, S. M. Aksenov^{a,*}

^aFRC Kola Science Centre RAS, 14 Fersman str., Apatity 184209, Russia

^bFaculty of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, 1-3 Leninskie Gory, Moscow 119991, Russia

*E-mail: aks.crys@gmail.com

Abstract. Single crystals of two new complex hydroselenites with organic cations, $(C_4H_{12}N_2)[Mn(HSeO_3)_2Cl_2]$ (**1**) and $[(C_4N_{12}N_2)Br]_2[Mn(HSeO_3)_2Br_2]$ (**2**), were obtained as the products of the reaction of piperazine, selenious acid and manganese halide in an aqueous medium. The crystal structures of **1** and **2** were determined by single-crystal X-ray diffraction analysis and are characterized by monoclinic symmetry (**1**: $P2_1/c$, $a = 9.7557(7)$, $b = 7.3930(5)$, $c = 9.7660(6)$ Å, $\beta = 116.839(7)^\circ$; **2**: $P2_1/c$, $a = 14.4093(3)$, $b = 7.3822(1)$, $c = 10.3051(3)$ Å, $\beta = 101.553(2)^\circ$). The crystal structures of both compounds are constructed by alternating layers of the composition $[Mn(HSeO_3)_2X_2]^{2-}$ ($X = Cl, Br$) and layers formed by piperazinium cations. Compound **1** is a structural analogue of the previously described compound $(C_4H_{12}N_2)[Cd(HSeO_3)_2Cl_2]$, while the crystal structure of compound **2** belongs to a new structural type and contains layers including both piperazinium cations and bromine anions. The crystal structure of **2** is characterized by a modular structure.