

MASARYKOVA UNIVERZITA
Přírodovědecká fakulta
Ústav chemie

Oxosloučeniny selenu

Habilitační práce

Obsah

1. Úvod	1
2. Oxidy selenu.....	3
2.1. Oxid seleničitý.....	3
2.2. Oxid selenový	5
2.3. Oxidy se smíšenou valencí	9
2.4. Směsné oxidy síry a selenu	12
3. Donor-akceptorní sloučeniny oxidů selenu.....	14
3.1. Donor-akceptorní sloučeniny oxidu seleničitého	14
3.2. Donor-akceptorní sloučeniny oxidu selenového.....	15
3.3. Donor-akceptorní sloučeniny oxidů selenu se smíšenou valencí.....	23
4. Oxokyseliny selenu	26
4.1. Kyselina seleničitá.....	26
4.2. Kyselina selenová	29
5. Anionty a soli oxokyselin selenu	34
5.1. Oxoanionty selenu v oxidačním stavu IV	37
5.2. Oxoanionty selenu v oxidačním stavu VI.....	43
5.3. Anorganické polymerní materiály na bázi aniontů oxokyselin selenu	49
6. Halogenid-oxidy selenu.....	54
6.1. Halogenidy seleninylu	54
6.2. Halogenidy selenonylu	62
7. Sloučeniny obsahující řetězec Se–O–C.....	64
7.1. Tetraalkoxydy seleničité.....	64
7.2. Deriváty tetraalkoxidů seleničitých	68
7.3. Estery kyseliny seleničité a jejich deriváty	70
7.4. Estery kyseliny selenové a jejich deriváty.....	78

8.	Organoprvkové oxosloučeniny selenu.....	85
8.1.	Organoprvkové oxosloučeniny selenu v oxidačním stavu II	85
8.2.	Organoprvkové oxosloučeniny selenu v oxidačním stavu IV.....	88
8.3.	Organoprvkové oxosloučeniny selenu v oxidačním stavu VI.....	93
9.	Koordinační oxosloučeniny selenu	97
9.1.	Selen jako centrální atom.....	98
9.2.	Komplexní izolované a řetězovité struktury.....	100
9.3.	Klastry.....	109
9.4.	Koordinační 2D a 3D polymery.....	118
9.5.	Koordinační 2D a 3D struktury na bázi seleničitanů.....	120
9.6.	Koordinační 2D a 3D struktury na bázi selenanů	124
10.	Biologický význam oxosloučenin selenu.....	132
10.1.	Výskyt selenu, jeho toxicita a selen jako esenciální prvek.....	133
10.2.	Metabolismus a význam sloučenin selenu v živých organizmech.....	137
10.3.	Selenoproteiny jako ochrana před reaktivními formami kyslíku.....	140
11.	Seznam literatury	149
12.	Přílohy	203
	Příloha I - The Reaction of Selenium Trioxide with Dialkyl Ethers.....	205
	Příloha II - Taming the Oxidative Power of SeO ₃ in 1,4-Dioxane	213
	Příloha III - Synthesis and Crystal Structure of the First Selenonyl Bis(carboxylate)....	233
	Příloha IV - Perspective of selenium nanoparticles as a nutrition supplement.....	247
	Příloha V - Seznam neimpaktovaných prací autora k dané problematice	275

1. Úvod

Oxosloučeniny selenu představují v rámci sloučenin selenu relativně početnou a poměrně rozmanitou skupinu. Formálně je však možné na tyto sloučeniny nahlížet jako na sloučeniny odvozené od dvou základních kyselin selenu, tj. kyseliny seleničité a kyseliny selenové. Vysoká afinita selenu v oxidačních stavech IV a VI ke kyslíku je společně s tendencí vytvářet řetězce s motivem $-Se-O-Se-$ důvodem existence velkého množství těchto sloučenin. Vzhledem k tomu, že v posledních letech bylo připraveno a charakterizováno několik velmi zajímavých, bezprecedentních a přitom poměrně jednoduchých oxosloučenin selenu v oxidačním stavu VI, klade si předkládaná práce za cíl shrnutí a aktualizaci současných poznatků v této oblasti chemie selenu.

Bývalé pracoviště Katedry anorganické chemie na Přírodovědecké fakultě Masarykovy univerzity v Brně, které je nyní součástí Ústavu chemie, přispělo významnou měrou k rozvoji chemie selenu a díky přípravě některých základních sloučenin se tak nesmazatelně zapsalo do řady učebnic i monografií. Velkým zlom ve studiu sloučenin selenu představovalo především zvládnutí přípravy oxidu selenového Karlem Dostálem v roce 1951. Možnost přípravy této sloučeniny ve vysoké čistotě a v dostatečném množství umožnilo studium a přípravu řady dalších sloučenin selenu, především přípravu N-, F-, Cl-, OR- derivátů kyseliny selenové. V oblasti chemie selenu existovala mezi Katedrou anorganické chemie a některými dalšími zahraničními pracovišti dlouhodobá intenzivní spolupráce.

I přesto, že se v posledních letech problematika výzkumu sloučenin selenu na pracovišti stávala spíše okrajovou, podařilo se izolovat a charakterizovat řadu průlomových sloučenin, které se chemikům po dlouhá desetiletí připravit nedařilo. K těmto sloučeninám např. patří donor-akceptorní sloučeniny oxidu selenového s kyslíkatými organickými donory. Tyto sloučeniny sice již byly dříve popsány, avšak ve skutečnosti nikdy před tím izolovány nebyly. Naprosto zásadním je i příspěvek pracoviště k rozšíření chemie oxidů selenu samotných. Vedle již zmíněné zvládnuté přípravy oxidu selenového je třeba zmínit určení struktury polymerního oxidu selenu se smíšenou valencí Se_2O_5 , objev dalšího oxidu selenu se smíšenou valencí, tentokrát cyklického Se_3O_7 , a to hned ve dvou různých konformacích, objev nové formy Se_2O_5 v podobě cyklického dimeru Se_4O_{10} či charakterizaci dlouho diskutované nestabilní modifikace oxidu selenového, kterou je trimerní $(SeO_3)_3$. Tyto objevy přicházejí v období, kdy chemie selenu doslova prožívá renesanci a lze se

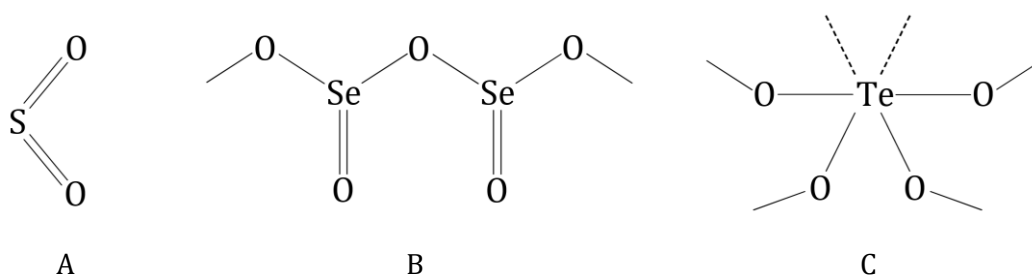
právem domnívat, že dosažené výsledky v blízké budoucnosti neuniknou pozornosti odborné veřejnosti.

V biochemii je v posledních letech sloučeninám selenu věnována zvýšená pozornost jako potenciálně významným antioxidantům, protizánětlivým a antialergenním léčivům a v neposlední řadě i jako léčivům protirakovinným nebo i látkám působícím proti HIV virům. V anorganické chemii bylo strukturně popsáno nepřeborné množství bezprecedentních sloučenin na bázi seleničitanů a selenanů připravených např. hydrotermálními syntézami či syntézami chemickou depozicí.

Předložený habilitační spis stručně shrnuje dosavadní poznatky o oxosloučeninách selenu, včetně těch nejnovějších, a podává základní informace o jejich vlastnostech a jejich struktuře. Do spisu jsou samozřejmě zahrnuty sloučeniny, které byly autorem v rámci studia reakcí oxidu selenového s kyslíkatými donory připraveny a větším dílem již i opublikovány. Z tohoto důvodu je zvláštní pozornost věnována především kapitolám věnovaným oxidům selenu, donor-akceptorním sloučeninám oxidů selenu a sloučeninám obsahujícím řetězec Se–O–C. Kromě již zmíněného příspěvku k chemii oxidů selenu jako takových (autorem byla připravena jedna modifikace Se_3O_7 a dimerní Se_4O_{10}) je zásadním přínosem izolace i určení struktur čtyř donor-akceptorních sloučenin SeO_3 s dimethyletherem, diethyletherem, 1,4-dioxanem a pyridin-N-oxidem, neboť struktura žádné takové sloučeniny tohoto typu nebyla doposud popsána (a dříve popsané metody izolace těchto sloučenin se jeví jako chybné). Neméně významný je též příspěvek k významnému rozšíření chemie sloučenin Se^{VI} s vazebným uskupením Se–O–C v podobě tří doposud nepopsaných sloučenin, dvou cyklických esterů kyseliny selenové - ethylselenátu $\text{SeO}_4\text{C}_2\text{H}_4$ a glyoxalselenátu $\text{SeO}_8\text{C}_2\text{H}_2$ a diacetylselenátu $\text{SeO}_6\text{C}_4\text{H}_6$.

2. Oxidy selenu

Selen, podobně jako další prvky p -bloku se zaplněnými d -orbitaly, vykazuje značnou neochotu oxidovat se do nejvyššího možného oxidačního stavu, tj. do stavu VI. Ze stejného důvodu jsou sloučeniny obsahující Se^{VI} velmi silnými oxidovatly, které velmi ochotně přecházejí na sloučeniny Se^{IV} nebo na sloučeniny s oxidačním stavem ještě nižším. Dalším faktorem významně ovlivňujícím strukturu a stabilitu oxidů selenu je nižší stabilita násobných vazeb v porovnání s analogickými oxidy síry. V souladu s obecnými skupinovými trendy dochází v analogických sloučeninách k zaujímání vyšších koordinačních čísel atomem selenu než atomem síry. Tato skutečnost je názorně demonstrována strukturou oxidů chalkogenů MO_2 (kde $M = \text{S}, \text{Se}$ a Te) v pevném stavu (Obr. 1).



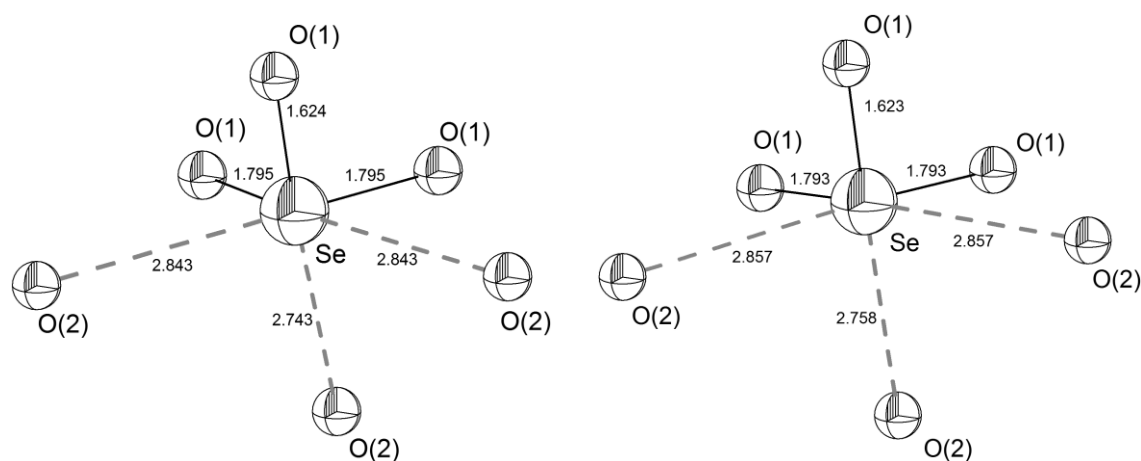
Obr. 1. Struktura oxidů chalkogenů v pevném stavu demonstrující postupné zvyšování koordinačního čísla s rostoucím protonovým číslem chalkogenu: SO_2 (A), SeO_2 (B) a TeO_2 (C).

Nejjednodušším oxidem selenu je monoxid selenu SeO , jehož existence byla spektroskopicky prokázána krátkodobě v plameni [1]. Studium spektrálních vlastností a interpretaci experimentálních dat SeO byla po jeho objevení věnována značná pozornost [2]. S ohledem na značnou labilitu nebyl SeO jako chemické individuum izolován. V matici byly detekovány i mnohé další sloučeniny kyslíku a selenu, např. komplex $(\text{Se}_2)(\text{O}_2)$ nebo molekuly SeSeO , SeOO , Se_2O_2 a OSeOO , přičemž Se_2O_2 existuje ve formě několika izomerů, z nichž nestabilnější je tvořen tříčlenným cyklem Se_2O a exocyklickou vazbou $\text{Se}=\text{O}$. [3] Známa je rovněž řada nestabilních ionizovaných forem zachycených v plynné fázi, připravených laserovou desorpcí a ionizací, např. diperoxid O_2SeO_2 . [4; 5]

2.1. Oxid seleničitý

Termodynamicky nejstabilnějším a nejdéle známým oxidem selenu je oxid seleničitý $(\text{SeO}_2)_n$. V přírodě se oxid seleničitý v extrémních podmínkách vzácně vyskytuje jako

minerál downeyit (dříve používané označení selenolit pro minerály, u nichž se předpokládalo složení SeO_2 , se ukázalo jako nepodložené) [6]. Oxid seleničitý je bílá pevná látka sublimující bez rozkladu za normálního tlaku při teplotě $315\text{ }^\circ\text{C}$, jejíž termodynamická stabilita je nižší než stabilita SO_2 nebo TeO_2 . V parách oxidu seleničitého byl pomocí matricové izolace prokázán infračervenou spektroskopií dimer $\text{trans-OSe}(\mu\text{-O})_2\text{SeO}$ [7]. Oxid seleničitý vzniká přímým slučováním prvků nebo dehydratací kyseliny seleničité, které je pravým anhydridem. Připravit jej lze i oxidací selenidů nebo termickým rozkladem kyseliny selenové [8]. Na rozdíl od molekulového oxidu siřičitého je oxid seleničitý polymerní (Obr. 1B). Jeho struktura je tvořena nekonečnými řetězci tvořenými navzájem sdílenými atomy kyslíku ve vrcholech trigonálně pyramidálních jednotek $\{\text{SeO}_3\}$ odvozených od nepravidelného tetraedrického uspořádání SeO_3E (tj. s jedním vrcholem obsazeným nevazebným elektronovým párem) [9]. Struktura řetězců je ovlivněna vzájemnými intermolekulárními elektrostatickými interakcemi $\text{Se}\cdots\text{O}$, čímž dochází ke zvýšení koordinačního čísla atomu Se^{IV} na k.č. = 6 a koordinační okolí atomu selenu v SeO_2 tak lze považovat za deformovaně oktaedrické (Obr. 2).



Obr. 2. Koordinační okolí atomu selenu v $\alpha\text{-SeO}_2$ při 139 K (vlevo) a 286 K (vpravo) dle [9]. Zvýšená teplota ovlivňuje především intermolekulární interakce.

V organické chemii je oxid seleničitý již řadu desetiletí jedním z oblíbených oxidačních činidel, s výhodou lze využít např. k přípravě dialdehydů, aldoketonů a 1,2-diketonů [8; 10-15]. V roztoku oxidu seleničitého v kyselině sírové se předpokládá existence sloučeniny $\text{SeO}_2\text{H}^+\text{HSO}_4^-$ [16]. V nedávné době byly studovány a následně i popsány nové vysokoteplotní a vysokotlakové modifikace oxidu seleničitého ($p > 15\text{ GPa}$,

$T > 820$ °C), orthorhombické β -SeO₂ a γ -SeO₂ (srovnej Tab. I) [17; 18]. Obě modifikace jsou při nízkých teplotách (pod -30 °C) stabilní i za normálního tlaku, za normálních podmínek probíhá jejich spontánní pomalá přeměna (v řádu dní) na α -SeO₂.

Tab. I. Známé modifikace oxidu seleničitého a jejich vybrané základní parametry

parametr	α -SeO ₂	β -SeO ₂	γ -SeO ₂
prostorová grupa	P4(2)/mbc	Pmc21	Pmc21
a [Å]	8.3218(9)	5.0722(1)	5.0710(2)
b [Å]	---	4.4704(1)	4.4832(2)
c [Å]	5.0541(6)	7.5309(2)	14.9672(6)
V [Å ³]	350.0(1)	170.760(9)	340.27(3)
Z	8	4	8

2.2. Oxid selenový

V současnosti jsou známy a popsány dvě krystalové modifikace oxidu selenového, obě obsahující cyklické molekuly s alternujícími atomy selenu a kyslíku v cyklu (Tab. II). Zatímco strukturu stabilní modifikace oxidu selenového se podařilo objasnit a potvrdit tak předpoklad, že tato modifikace je tvořena cyklickými tetramerními molekulami (SeO₃)₄ [19-21], zjištění struktury nestabilní modifikace bylo dlouhou dobu spojeno se značnými obtížemi a problémy. Na možnou existenci dvou rozdílných modifikací oxidu selenového bylo poprvé usouzeno na základě pozorování dvou odlišných typů krystalů [22]. Na základě studia rotačně-vibračních spekter byla existence dvou krystalografických modifikací potvrzena a následně byly na základě infračervených spekter vysloveny úvahy, že by nestabilní modifikace měla být rovněž tvořena tetramerními cyklickými molekulami, ale s odlišnou symetrií (zatímco stabilní modifikace měla mít symetrii S₄, u nestabilní modifikace byla s největší pravděpodobností očekávána symetrie D_{2d}) [23]. Bylo zjištěno, že nestabilní modifikaci je možné získat rychlým ochlazením par nebo rychlým ochlazením taveniny oxidu selenového. Jisté nejasnosti do celé problematiky na čas vnesla i práce, v níž bylo chybně publikováno rotačně-vibrační spektrum SeO₂ na místo spektra SeO₃ a závěry ohledně předchozí spektrální charakterizace obou forem tak byly zpochybněny [24]. Teprve nedávná studie ukázala, že molekula nestabilní modifikace oxidu selenového je skutečně cyklická a byla potvrzena správnost původně publikovaných spekter obou

modifikací (Příloha II) [25]. Přehodnocen ale musel být názor na původně předpokládanou strukturu nestabilní modifikace, která je ve skutečnosti tvořena nikoliv tetramerními, ale trimerními molekulami (Obr. 3).

Tab. II. Srovnání základních parametrů trimerního a tetramerního oxidu selenového

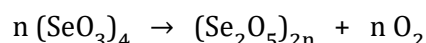
parametr	(SeO ₃) ₃	(SeO ₃) ₄
prostorová grupa	<i>P2₁/c</i>	<i>P$\bar{4}$2₁c</i>
a [Å]	7,008(2)	9,527(3)
b [Å]	20,213(6)	9,527(3)
c [Å]	5,462(2)	5,171(1)
V [Å ³]	728,7(4)	469,3(3)
Z	4	2

Pro získání dostatečně kvalitních monokrystalů nestabilní modifikace oxidu selenového pro rentgenovou strukturní analýzu a spektrální charakterizaci byla stabilní modifikace resublimována při 120 °C. Bylo zjištěno, že zpětná transformace nestabilní modifikace na stabilní probíhá za normální teploty v řádu dní, zatímco při teplotách blízkých teplotě tání je transformace otázkou vteřin. V průběhu transformace nebyla spektroskopicky zjištěna existence monomerních jednotek SeO₃, a proto se předpokládá, že se trimerní jednotky mění v tetramerní přímo [25; 26].

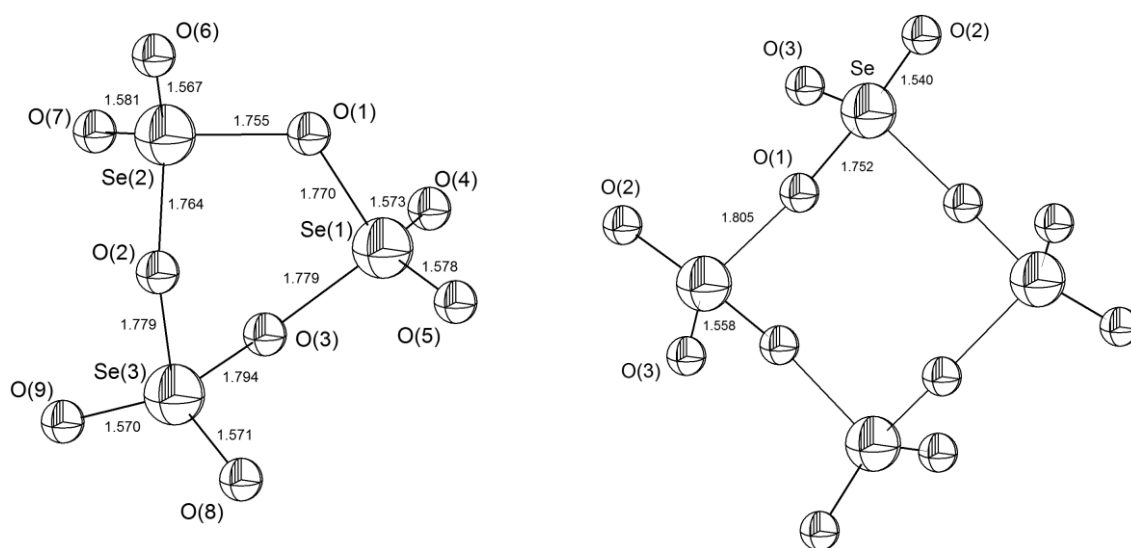
Tab. III. Srovnání vybraných vazebných délek [Å], meziatomových vzdáleností [Å] a úhlů [°] ve struktuře trimerního a tetramerního oxidu selenového

vazba	(SeO ₃) ₃	(SeO ₃) ₄
Se ^{VI} =O	1,567(6) – 1,582(6)	1,567(6), 1,573(6)
Se ^{VI} -O	1,755(5) – 1,794(6)	1,771(6), 1,778(5)
Se ^{VI} ...O	3,025(6) – 3,325(6)	3,126(6), 3,150(6)
O=Se ^{VI} =O	125,4(4) – 128,2(4)	128,5(3)
O=Se ^{VI} -O	103,4(3) – 111,8(3)	101,9(3) – 110,4(3)
O-Se ^{VI} -O	97,3(3) – 98,8(2)	98,2(3)
Se ^{VI} -O-Se ^{VI}	122,3(3) – 124,8(3)	122,4(3)
O...Se ^{VI} ...O	116,5(3) – 126,6(3)	104,8(3)

Oxid selenový je bílá krystalická látka, za sníženého tlaku sublimující. Stabilní modifikace taje na bezbarvou taveninu při teplotě 121 °C [27; 28], chování nestabilní trimerní modifikace je odlišné [25; 26]. Teplota tání nestabilní modifikace činí 93,5 – 94,0 °C, přičemž vlivem rychlého přechodu na stabilní modifikaci při zvýšené teplotě dojde po roztavení krystalů nestabilní fáze k okamžitému ztuhnutí vzniklé taveniny a následně k opětovnému roztání krystalické fáze při 121 °C. Na základě spektrálních analýz chladnoucí taveniny a roztoků oxidu selenového je zřejmé, že trimerní molekula oxidu selenového je formou převažující jak v tavenině, tak i v plynném stavu. V roztoku oxidu selenového v oxidu siřičitém byla naopak prokázána existence obou forem, a lze tak usuzovat na existenci rovnovážného stavu mezi oběma cyklickými formami [26]. Při teplotách nad 175 °C se projevuje termická nestabilita oxidu selenového, dochází k jeho rozkladu na diselenpentoxyd a dikyslík ve smyslu [27]:



Rozklad je významně urychlována případnými nečistotami jakými jsou seleničité soli, oxid seleničitý nebo voda.

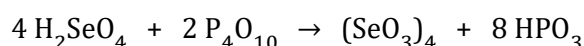


Obr. 3. Molekulová struktura nestabilní trimerní modifikace oxidu selenového $(\text{SeO}_3)_3$ (dle [25], vlevo) a stabilní tetramerní modifikace $(\text{SeO}_3)_4$ (dle [21], vpravo).

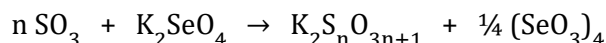
Oxid selenový je silně hygroskopická bílá krystalická látka, která působením vzdušné vlhkosti rychle přechází na kyseliny polyselenové a následně až na kyselinu selenovou. Ve styku s organickými látkami se projevují extrémně silné oxidační účinky oxidu

selenového a reakce mají často explosivní průběh, což je jednou z největších komplikací při syntéze donor-akceptorních sloučenin tohoto oxidu.

Příprava oxidu selenového byla dlouhou dobu velkou výzvou. Neúspěšné byly snahy o jeho přípravu oxidací selenu nebo oxidací oxidu seleničitého kyslíkem, ozonem nebo oxidem dusičitým. Stejně neúspěšné byly i pokusy o termický rozklad selenanů a diselenanů těžkých kovů. Dílčím úspěchem byla až metoda spočívající v oxidaci šedého selenu kyslíkem ve výboji za sníženého tlaku, která poskytovala směs oxidu seleničitého a selenového s maximálním obsahem SeO_3 asi 60 % [29; 30]. V současnosti nejspolehlivějším způsobem přípravy čistého oxidu selenového je dehydratace kyseliny selenové oxidem fosforečným podle rovnice:



Ve vakuu olejové vývěvy při teplotě okolo 160 °C z reakční směsi sublimuje poměrně čistý oxid selenový, který lze zbavit stop sloučenin fosforu vakuovou resublimací při 120 °C [31]. Alternativní metodou přípravy oxidu selenového je reakce spočívající ve výměnné reakci mezi selenanem draselným a nadbytkem oxidu sírového [22]. Nevýhodou tohoto postupu je kontaminace vzniklého oxidu selenového oxidem sírovým, který se z produktu jen velmi obtížně odstraňuje. Přípravu oxidu selenového tímto způsobem vystihuje rovnice:



Jak již bylo uvedeno, reaktivita oxidu selenového je velmi vysoká, což je způsobeno především jeho silnými dehydratačními účinky spojenými se značnou tendencí selenu se ochotně redukovat do nižších oxidačních stavů. Průběh redoxních reakcí je často velmi razantní a mezi produkty je obvykle nezanedbatelné množství elementárního červeného selenu. Další komplikací, přímo související s předchozí výše uvedenou reaktivitou oxidu selenového, je omezený výčet rozpouštědel, která lze pro reakce oxidu selenového využít. Obecně nejlépe využitelným rozpouštědlem se ukázal kapalný oxid siřičitý, z něhož lze zpětně izolovat oxid selenový [32-34]. Varem pod zpětným chladičem byl připraven až 5% roztok SeO_3 v SO_2 , v uzavřeném systému lze dosáhnout až koncentrace okolo 10 % a při zahřátí na 50 °C pak koncentrace okolo 15 % [35]. Roztok v oxidu siřičitém však není stálý po neomezeně dlouhou dobu, již po několika dnech se z roztoku za laboratorní teploty vylučuje mikrokrystalický $(\text{Se}_2\text{O}_5)_n$ [35]. Dostatečně stabilní je po krátkou dobu i roztok oxidu selenového v tetrachlormethanu (jistou nevýhodou, nikoliv však zásadní, je nižší rozpustnost SeO_3 v tomto rozpouštědle), tento roztok lze proto rovněž využít pro realizaci

reakcí SeO_3 [36]. Delším stáním tohoto roztoku však také dochází ke vzniku nežádoucích produktů a pro dlouhodobé experimenty je tedy toto rozpouštědlo nevhodné [35]. Dalším rozpouštědlem, v němž je oxid selenový alespoň po omezenou dobu stabilní je nitromethan [37-39]. Oxid selenový se v nitromethanu rozpouští za tvorby více než 30% roztoku, časová stabilita takových roztoků je však velmi malá [35]. Roztoky s nižší koncentrací a skladované za teplot nižších než $0\text{ }^\circ\text{C}$ je však možné pro reakce oxidu selenového využít. Vedle výše uvedených rozpouštědel byly studovány a popsány roztoky oxidu selenového v dichloridu sulfurylu, chlorid-fluoridu sulfurylu a trichloridu fosforylu. Rozpustnost oxidu selenového v dichloridu sulfurylu a chlorid-fluoridu sulfurylu dosahuje pouze několika málo procent (2 – 3 %) [35], v případě trichloridu fosforylu dosahuje až 15 % [40; 41]. V zatavené kapiláře je stabilita těchto roztoků značná a i po více jak dvanácti dnech nelze spektroskopicky prokázat produkty rozkladu. Praktická využitelnost těchto roztoků je však značně limitována vysokou reaktivitou samotných rozpouštědel [35]. Někdy uváděná rozpouštědla, jako dialkylethery, 1,4-dioxan nebo acetanhydrid [34], nejsou ve skutečnosti rozpouštědly oxidu selenového v pravém slova smyslu [42], což ostatně dobře dokládají i nejnovější poznatky [25; 43; 44]. Velmi opatrným rozpouštěním (které je v případě 1,4-dioxanu či acetanhydridu v podstatě reálně nemožné) lze získat roztoky příslušných donor-akceptorních sloučenin. Pro následné okamžité využití těchto roztoků k dalším reakcím za vhodných podmínek tato skutečnost samozřejmě není na obtíž a dokonce může z experimentálního hlediska znamenat i jistou výhodu.

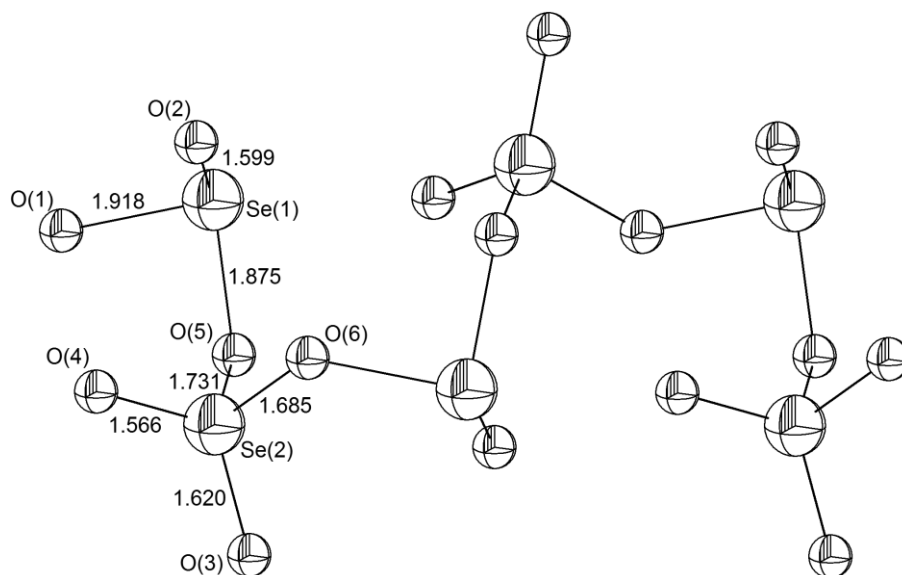
Přes všechny výše uvedené komplikace dnes není problém připravit bezpečným způsobem v podstatě neomezené množství vysoce čistého oxidu selenového a s využitím současných znalostí a případně i s využitím již existujících dalších sloučenin Se^{VI} připravit nové, doposud nepopsané, organické sloučeniny. Důvod, proč je množství organických sloučenin Se^{VI} doposud velmi malé, nelze spatřovat v nemožnosti jejich přípravy a existence, ale pouze v nedostatku zájmu o tyto sloučeniny daném dřívějším povědomím o jejich krajní nestabilitě. Nezanedbatelnou roli samozřejmě hrají nevhodně volené způsoby jejich přípravy při pokusech o jejich izolaci.

2.3. Oxidy se smíšenou valencí

Na rozdíl od síry je pro chemii oxidů selenu poměrně typická existence relativně stabilních oxidů se smíšenou valencí. Některé z těchto oxidů se smíšenou valencí nebylo možné připravit v čistém stavu a byly připraveny pouze ve formě solvátů s molekulami

rozpuštědla, z nichž byly izolovány. Jako chemické individuum byl izolován a strukturně charakterizován polymerní $(\text{Se}_2\text{O}_5)_n$ [45; 46]. Podařilo se připravit i dimerní cyklickou formu tohoto oxidu jako solvátu s 1,4-dioxanem $\text{Se}_4\text{O}_{10} \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ [25]. Popsána byla i existence dvou různých forem Se_3O_7 a to ve formě solvátů s molekulami nitromethanu a 1,4-dioxanu, konkrétně $\text{Se}_3\text{O}_7 \cdot \text{CH}_3\text{NO}_2$ a $\text{Se}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ [25; 47].

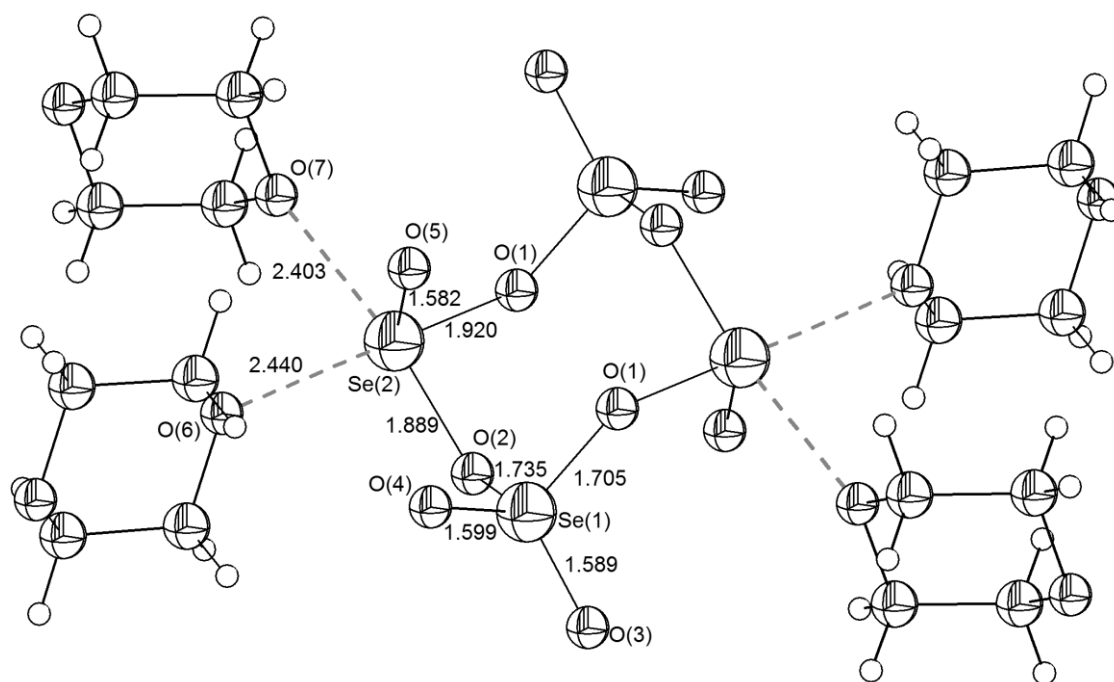
Základem struktury polymerního diselenpentaoxidu (resp. oxidu seleničito-selenového) jsou nekonečné "zig-zag" řetězce s periodicky se opakujícím motivem $\{\text{Se}_2\text{O}_5\}$. V řetězci se pravidelně střídají atomy selenu v oxidačním stavu IV a VI, spojené kyslíkovými atomy (Obr. 4). Na atomy Se^{IV} se koordinují celkem tři další atomy kyslíku a zvyšují tak jeho koordinační číslo na 6 a prostorové uspořádání na deformovaně ψ -oktaedrické, což je uspořádání pro případ Se^{IV} poměrně typické. Jedna z uvedených $\text{Se} \cdots \text{O}$ interakcí je intramolekulární (2,602 Å), zbývající dvě jsou interakcemi intermolekulárními (2,606 Å a 2,988 Å), přičemž každá odpovídá interakci Se^{IV} s jiným řetězcem. Obě kratší interakce (2,602 Å a 2,606 Å) odpovídají interakcím v rámci uskupení $\text{Se}^{\text{IV}} \cdots \text{O} = \text{Se}^{\text{VI}}$, slabší interakce (2,988 Å) je výsledkem koordinace v rámci uskupení $\text{Se}^{\text{IV}} \cdots \text{O} = \text{Se}^{\text{IV}}$. Koordinační okolí Se^{VI} je v souladu s očekáváním deformovaně tetraedrické (velikost úhlů $\text{O} - \text{Se}^{\text{VI}} - \text{O}$ je v rozmezí $102,4^\circ - 122,2^\circ$).



Obr. 4. Část řetězce diselenpentaoxidu $(\text{Se}_2\text{O}_5)_n$ [46].

Dimerní diselenpentaoxid (tetraselendekaoxid) Se_4O_{10} nebyl izolován jako chemické individuum, ale jako solvát s 1,4-dioxanem o složení $\text{Se}_4\text{O}_{10} \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ [25]. Snahy o jeho izolaci bez solvátové molekuly 1,4-dioxanu nebyly úspěšné a vedly k redoxním reakcím.

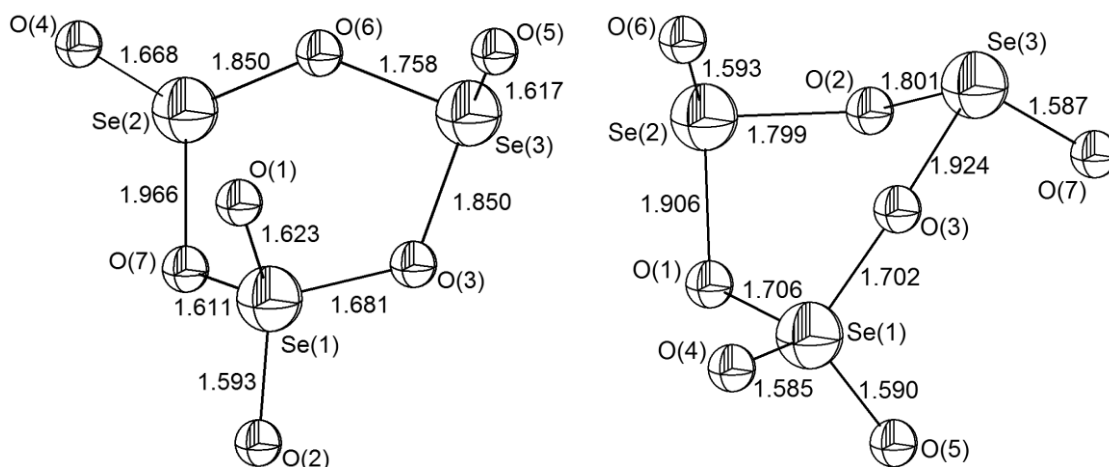
Koordinační okolí atomů Se^{IV} je ψ -tetragonálně pyramidální, dvě ekvatoriální $\text{Se}\cdots\text{O}$ interakce (2,403 Å a 2,440 Å) jsou realizovány mezi Se^{IV} a kyslíkovými atomy solvatační molekuly 1,4-dioxanu (Obr. 5). V porovnání s vazebnými vzdálenostmi v $(\text{Se}_2\text{O}_5)_n$ jsou odpovídající vzdálenosti v Se_4O_{10} mírně větší. Vazebné vzdálenosti $\text{Se}^{\text{IV}}-\text{O}$ činí v Se_4O_{10} 1,889 Å a 1,920 Å (v případě $(\text{Se}_2\text{O}_5)_n$ 1,875 Å a 1,918 Å), vazebné vzdálenosti $\text{Se}^{\text{VI}}-\text{O}$ činí v Se_4O_{10} 1,705 Å a 1,735 Å (v případě $(\text{Se}_2\text{O}_5)_n$ 1,685 Å a 1,731 Å). Patrné je ale naopak zkrácení terminální vazby $\text{Se}^{\text{IV}}=\text{O}$ na 1,582 Å (v případě $(\text{Se}_2\text{O}_5)_n$ 1,599 Å), což je dáno absencí významnější třetí $\text{Se}\cdots\text{O}$ interakce, která by koordinační okolí doplňovala na ψ -oktaedrické (nejdelší vzdálenost $\text{Se}\cdots\text{O}$ interakce činí v $(\text{Se}_2\text{O}_5)_n$ 2,988 Å, ve struktuře Se_4O_{10} je odpovídající vzdálenost 3,467 Å). Struktura $\text{Se}_4\text{O}_{10}\cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ je vrstevnatá, každá molekula 1,4-dioxanu je sdílena dvěma molekulami Se_4O_{10} a zároveň každá molekula Se_4O_{10} je v interakci se čtyřmi molekulami 1,4-dioxanu. Podrobnější informace k vlastnostem a struktuře $\text{Se}_4\text{O}_{10}\cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ lze nalézt v Příloze II.



Obr. 5. Část krystalové struktury $\text{Se}_4\text{O}_{10}\cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ s vyznačením $\text{Se}\cdots\text{O}$ interakcí mezi molekulou Se_4O_{10} a molekulami 1,4-dioxanu [25].

Cyklický triselenheptoxid vykazuje ve dvou známých solvátech $\text{Se}_3\text{O}_7\cdot\text{CH}_3\text{NO}_2$ [47] a $\text{Se}_3\text{O}_7\cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ [25] odlišné uspořádání cyklu (Obr. 6). Podobně jako v případě předchozích diskutovaných oxidů $(\text{Se}_2\text{O}_5)_n$ a $\text{Se}_4\text{O}_{10}\cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ vykazuje v obou solvátech Se_3O_7 atom Se^{VI} tetraedrické uspořádání a atomy Se^{IV} jeví tendenci ke zvýšení

koordinačního čísla. V případě obou atomů Se^{IV} ve struktuře $\text{Se}_3\text{O}_7 \cdot \text{CH}_3\text{NO}_2$ lze jejich koordinační okolí označit za deformované oktaedrické, délky $\text{Se} \cdots \text{O}$ interakcí činí v případě jednoho Se^{IV} 2,706 Å, 2,740 Å a 2,848 Å a v případě druhého atomu Se^{IV} 2,568 Å, 2,755 Å a 2,891 Å, přičemž interakce $\text{Se} \cdots \text{O}$ o délce 2,755 Å odpovídá interakci s kyslíkem NO_2 skupiny solvátové molekuly nitromethanu. Ve struktuře $\text{Se}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ jsou přítomny dvě neekvivalentní molekuly Se_3O_7 , v nichž se navíc nacházejí dva neekvivalentní atomy Se^{IV} . V případě jednoho z cyklů Se_3O_7 (Obr. 6) lze u jednoho z neekvivalentních Se^{IV} atomů mluvit o deformované oktaedrickém okolí (délky $\text{Se} \cdots \text{O}$ interakcí činí 2,525 Å, 2,595 Å a 2,820 Å), přičemž kratší $\text{Se} \cdots \text{O}$ interakce odpovídají interakcím Se^{IV} s atomy kyslíků dvou různých molekul 1,4-dioxanu a delší interakce je realizována s jedním z terminálních atomů kyslíku ze skupiny $\text{Se}^{\text{VI}}=\text{O}$ příslušející sousedící molekule Se_3O_7 . Druhý Se^{IV} atom vykazuje silně deformované oktaedrické uspořádání s odlišnými $\text{Se} \cdots \text{O}$ vzdálenostmi (délky $\text{Se} \cdots \text{O}$ interakcí činí 2,435 Å, 2,652 Å a 2,954 Å). Nejdelší uvedená $\text{Se} \cdots \text{O}$ interakce je interakcí intramolekulární, jedná se o interakci s terminálním kyslíkem druhého atomu Se^{IV} , což je i důvodem již zmíněné výrazné deformace oktaedrického uspořádání. Podrobnější informace k vlastnostem a struktuře $\text{Se}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ lze nalézt v Příloze II.

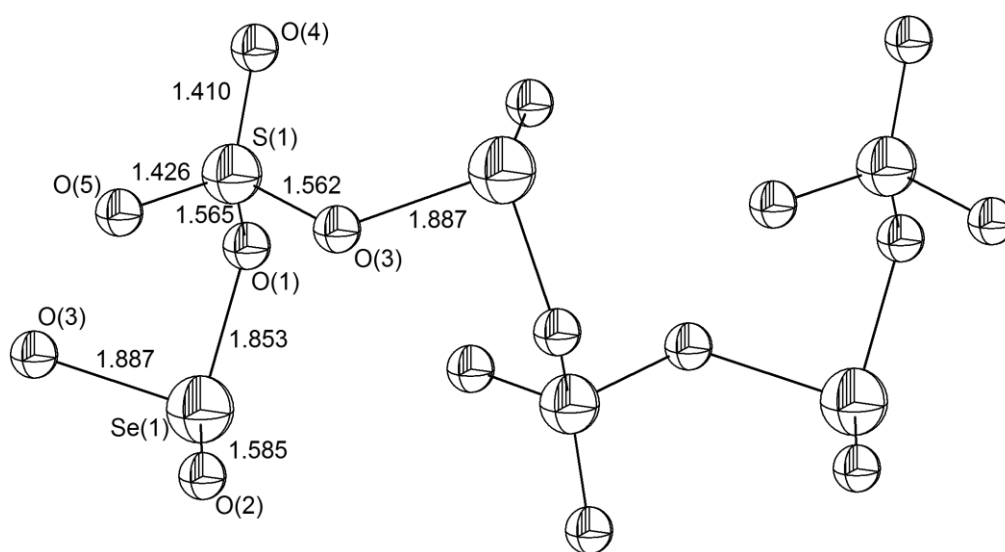


Obr. 6. Molekulová struktura triselenheptoxidu Se_3O_7 v $\text{Se}_3\text{O}_7 \cdot \text{CH}_3\text{NO}_2$ (dle [47], vlevo) a Se_3O_7 v $\text{Se}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ (dle [25], vpravo).

2.4. Směsné oxidy síry a selenu

Již dlouho je známa sloučenina formulovaná původně jako adukt $\text{SeO}_2 \cdot \text{SO}_3$ nebo sůl $\text{SeO}^{2+} \text{SO}_4^{2-}$ [48; 49]. Rentgenograficky se podařilo prokázat, že se ve skutečnosti jedná

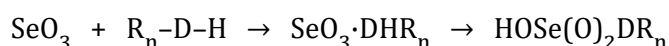
o polymerní směsný oxid seleničito-sírový, strukturně blízce příbuzný $(\text{Se}_2\text{O}_5)_n$ o složení $(\text{SSeO}_5)_n$ [44; 50]. Stejně jako v případě diselenpentaoxidu se v řetězcích střídají atomy síry (S^{VI}) a selenu (Se^{IV}) spojené kyslíkovými můstky (Obr. 7). Vzhledem k tomu, že sloučeniny analogické k výše uvedeným oxidům selenu se smíšenou valencí neexistují, resp. doposud nebyly popsány, lze konstatovat, že příčinou neexistence oxidů síry se smíšenou valencí je nedostatečná stabilita můstků $\text{S}^{\text{IV}}\text{-O-S}^{\text{VI}}$. Oxid seleničito-sírový $(\text{SSeO}_5)_n$ lze připravit reakcí oxidu seleničitého s kyselinou disírovou nebo rozpouštěním oxidu seleničitého v roztaveném oxidu sírovém [48; 50].



Obr. 7. Část řetězce oxidu seleničito-sírového $(\text{SSeO}_5)_n$ [44; 50].

3. Donor-akceptorní sloučeniny oxidů selenu

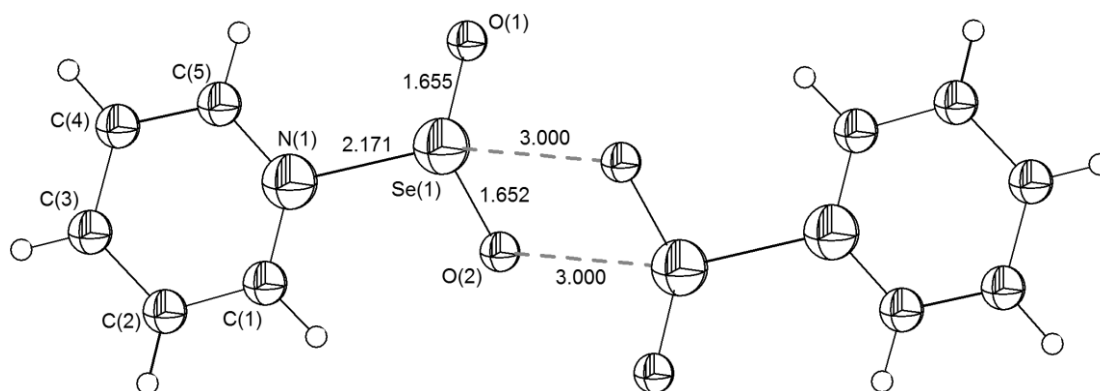
Většina donor-akceptorních sloučenin oxidů selenu představuje adiční sloučeniny těchto oxidů s organickými dusíkatými bázemi, které jednoznačně vykazují vyšší stabilitu, než adukty s bázemi kyslíkatými. Stabilita komplexů je mimo jiné obecně podmíněna i možností přesmyku komplexu na stabilnější deriváty příslušných kyselin, tj. např. pro oxid selenový platí:



Kde pro donorní atom $\text{D} = \text{O}$ (kyslík) je $n = 1$ a substituent R je H nebo alkyl, pro $\text{D} = \text{N}$ (dusík) je $n = 2$ a R opět H nebo alkyl. Pro případ $\text{D} = \text{X}$ (halogen) je $n = 0$. Jako chemická individua se daří izolovat pouze takové donor-akceptorní sloučeniny, jejichž donorní část nenese na donorním atomu vázaný vodík (tedy donory typu $\text{R}_n\text{-D-R}$).

3.1. Donor-akceptorní sloučeniny oxidu seleničitého

Příprava a izolace donor-akceptorních sloučenin oxidu seleničitého je značně komplikována jeho nerozpustností, přesto je ale známo několik jeho aduktů, naprostá většina s dusíkatými organickými donory.



Obr. 8. Molekulová struktura $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{SeO}_2$ s vyznačenými intermolekulárními interakcemi $\text{Se} \cdots \text{O}$ [51].

Z organických dusíkatých donorů reaguje oxid seleničitý s pyridinem za tvorby donor-akceptorního komplexu o složení $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{SeO}_2$, který byl i strukturně charakterizován [51; 52]. Ve struktuře $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{SeO}_2$ jsou jednotlivé molekuly aduktu vzájemně poutány slabými $\text{Se} \cdots \text{O}$ interakcemi o délce 3,000 Å (Obr. 8). Ve struktuře $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{SeO}_2$ lze nalézt i další, ještě slabší interakce $\text{Se} \cdots \text{O}$ mezi jednotlivými SeO_2 skupinami

o délce 3,260 Å a 3,287 Å, které sice doplňují koordinační okolí Se^{IV} na deformovaně ψ -oktaedrické, ale kterým nelze přičítat větší význam (hodnoty jsou jen nepatrně nižší než součet van der Waalsových poloměrů).

Izolován byl i adukt oxidu seleničitého s trimethylaminem $(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{SeO}_2$ [51]. Obě donor-akceptorní sloučeniny byly připraveny přímou reakcí oxidu seleničitého s příslušnou bází bez využití rozpouštědla. Jedná se o bílé krystalické látky, které se za normální teploty pomalu rozkládají. Zatímco $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\cdot\text{SeO}_2$ se rozkládá za vzniku komponent, v případě $(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{SeO}_2$ je rozklad aduktu provázen redoxními reakcemi. Oxid seleničitý tvoří rovněž donor-akceptorní komplexy s 3-methylpyridinem o složení $(\text{CH}_3)_3\text{C}_5\text{H}_4\text{N}\cdot 2\text{SeO}_2$ [52], s isochinolinem $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}\cdot\text{SeO}_2$ a s některými dalšími objemnějšími dusíkatými bázemi [53].

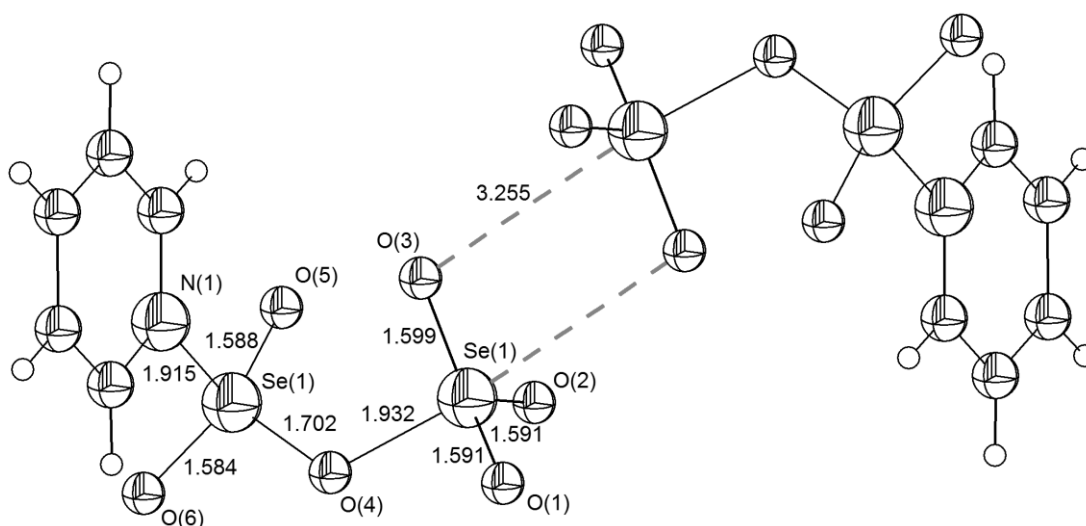
Na základě elementární analýzy, infračervené spektroskopie, ^1H NMR spektroskopie a termogravimetrické analýzy byla popsána existence komplexů oxidu seleničitého s léčivy sulfanilamidem, sulfadiazinem, sulfathiazolem, sulfamethoxazolem a sulfadimidem o složení 1 : 1 a 1 : 2. Uvedená léčiva vystupují jako monodentátní ligandy, které se koordinují k atomu Se^{IV} prostřednictvím atomu dusíku [54].

Reakcí kyseliny šťavelové s oxidem seleničitým se údajně podařilo připravit $2\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4\cdot\text{SeO}_2$, dosud jediný známý donor-akceptorní komplex oxidu seleničitého s kyslíkatým organickým donorem [55; 56].

3.2. Donor-akceptorní sloučeniny oxidu selenového

Reakcí oxidu selenového s dusíkatými donory byly připraveny a strukturně charakterizovány donor-akceptorní komplexy s pyridinem o složení $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\cdot\text{SeO}_3$ [34; 36; 39; 57] a $2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\cdot\text{SeO}_3$ [58] a s trimethylaminem o složení $(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{SeO}_3$ [57; 59]. Reakcí pyridinu s nadbytkem SeO_3 vzniká $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\cdot 2\text{SeO}_3$, resp. $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\cdot\text{Se}_2\text{O}_6$. Výhodnější metodou přípravy zaručující získání čistého produktu je reakce $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\cdot\text{SO}_2$ s dvojnásobným množstvím SeO_3 rozpuštěného v kapalném oxidu siřičitém [35; 60]. Vzhledem k tomu, že i mírný nadbytek $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\cdot\text{SO}_2$ vede ke vzniku nežádoucího $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\cdot\text{SeO}_3$, je výhodou, že rozpustnost $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\cdot\text{SeO}_3$ v oxidu siřičitém je vyšší než rozpustnost $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\cdot 2\text{SeO}_3$ nebo SeO_3 . Tím je zaručeno, že méně rozpustný $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\cdot 2\text{SeO}_3$ nebude kontaminován ani reaktanty ani vedlejšími produkty. Byla stanovena struktura aduktu se solvatační molekulou oxidu siřičitého (který byl použit jako inertní rozpouštědlo) o složení $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\cdot 2\text{SeO}_3\cdot\text{SO}_2$, resp. $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\cdot\text{Se}_2\text{O}_6\cdot\text{SO}_2$ (Obr. 9) [60]. Adukt $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\cdot\text{Se}_2\text{O}_6\cdot\text{SO}_2$ snadno kvantitativně ztrácí

ve vakuu solvatační molekulu SO_2 , čímž je možné připravit čistý $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\cdot\text{Se}_2\text{O}_6$. Připravena byla i analogická sloučenina $(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{Se}_2\text{O}_6$, resp. $(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{Se}_2\text{O}_6$, byť ne v čistém stavu [61]. Připraven byl rovněž izomer aduktu $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\cdot\text{Se}_2\text{O}_6$, sloučenina o složení $\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}\cdot\text{Se}_2\text{O}_5$, která je adiční sloučeninou oxidu seleničito-selenového. O struktuře tohoto izomeru je pojednáno v následující kapitole 3.3. *Donor-akceptorní sloučeniny oxidů selenu se smíšenou valencí.*



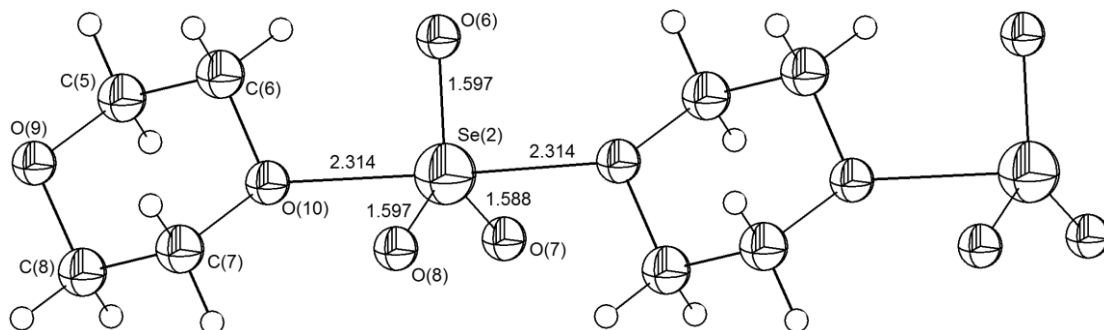
Obr. 9. Část struktury $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\cdot\text{Se}_2\text{O}_6\cdot\text{SO}_2$ s vyznačením slabých $\text{Se}\cdots\text{O}$ interakcí mezi dvěma molekulami $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\cdot\text{Se}_2\text{O}_6$ [60].

Reakcí roztoku oxidu selenového s chinolinem, 8-hydroxychinolinem a urotropinem byly v prostředí směsného rozpouštědla (1,4-dioxanu s tetrachlormethanem) s uvedenými bázemi připraveny adukty 1:1 obsahující vždy jednu solvátovou molekulu 1,4-dioxanu [58]. Pokusy o přípravu těchto donor-akceptorních komplexů bez solvátové molekuly 1,4-dioxanu byly neúspěšné [62].

Existuje hned několik možností, jak připravit $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\cdot\text{SeO}_3$. Donor-akceptorní komplex pyridinu s oxidem selenovým vzniká například reakcí suspenze oxidu selenového v tetrachlormethanu s pyridinem [36], případně reakcí roztoku $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\cdot\text{SeO}_3$ v diethyletheru s pyridinem [34] nebo termickým rozkladem donor-akceptorního komplexu pyridinu s bis(trimethylsilyl)esterem kyseliny selenové [57]. Preparativně vhodnější metodou přípravy $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\cdot\text{SeO}_3$ je reakce $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\cdot\text{SO}_2$ s oxidem selenovým v kapalném oxidu siřičitém nebo reakce oxidu selenového s pyridinem v nitromethanu [61; 63].

Oxid selenový reaguje s Lewisovými bázemi obdobně jako oxid sírový a vzhledem k vyšší polaritě vazeb Se=O by u něho proto bylo možné očekávat tvorbu stabilnějších donor-akceptorních komplexů. Stabilita oxidačního stavu Se^{VI} je však výrazně nižší než S^{VI} a to se významně odráží i ve stabilitě a reaktivitě donor-akceptorních komplexů oxidu selenového.

Existence donor-akceptorního komplexu 1,4-dioxanu s oxidem selenovým C₄H₈O₂·SeO₃ byla předpokládána v roztoku oxidu selenového v 1,4-dioxanu [34], dlouho však pro tento předpoklad neexistovala žádná strukturní ani prokazatelná spektroskopická data. Existenci aduktu C₄H₈O₂·SeO₃ se nedávno skutečně podařilo potvrdit jeho izolací a určením molekulové a krystalové struktury. Zároveň byla identifikována řada dalších sloučenin, které se v systému s 1,4-dioxanem (či v případě využití jiných rozpouštědel) tvoří jako produkty rozkladu aduktu C₄H₈O₂·SeO₃ [25; 64]. V případě realizace reakce oxidu selenového s přebytkem 1,4-dioxanu, který slouží zároveň i jako rozpouštědlo, je limitujícím faktorem poměrně vysoká teplota tání 1,4-dioxanu, která neumožňuje rozpouštět oxid selenový při teplotách nižších než +12 °C. Za těchto podmínek nelze reakční systém dostatečně účinně chladit, ve významné míře vznikají produkty redoxních reakcí a hrozí vysoké riziko exploze (1,4-dioxan se oxidem selenovým prudce oxiduje). Mezi nežádoucími produkty byly detekovány vedle cyklických esterů kyseliny selenové i směsné oxidy Se₃O₇ a Se₄O₁₀ (podrobněji o těchto produktech viz kap. 2.3. *Oxidy se smíšenou valencí* a 7.4. *Estery kyseliny selenové a jejich deriváty*, viz Příloha II). Uvedené problémy neřeší ani realizace reakce v nitromethanu nebo tetrachlormethanu, jako účinné řešení se však ukázalo realizování reakce oxidu selenového s 1,4-dioxanem v kapalném oxidu siřičitém. Adukt C₄H₈O₂·SeO₃ lze v prostředí oxidu siřičitého připravit jako bezbarvou mikrokrystalickou látku, krystaly vhodné pro strukturní analýzu lze získat rekrystalizací z nitromethanu.



Obr. 10. Část jednoho z řetězců v krystalové struktuře C₄H₈O₂·SeO₃ [25].

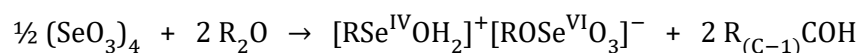
Ve struktuře C₄H₈O₂·SeO₃ se molekula 1,4-dioxanu uplatňuje jako dvojjazvý můstkový ligand, oba donorové kyslíkové atomy se koordinují na prakticky planární jednotky SeO₃

a tvoří tak nekonečné polymerní řetězce $(C_4H_8O_2 \cdot SeO_3)_n$. Cykly 1,4-dioxanu v židličkové konformaci se nacházejí v axiálních polohách trigonálně bipyramidálního okolí atomu selenu (Obr. 10). Ve struktuře lze identifikovat dvě symetricky nezávislé a neekvivalentní jednotky $C_4H_8O_2 \cdot SeO_3$. Podrobnější rozbor vazebné situace v $C_4H_8O_2 \cdot SeO_3$ i reakční schema objasňující vznik všech identifikovaných reakčních produktů lze nalézt v Příloze II.

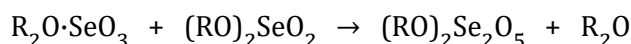
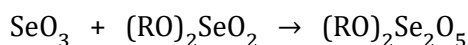
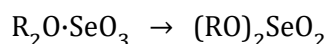
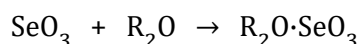
Reakce oxidu selenového s další poměrně běžnou kyslíkatou bází, tetrahydrofuranem C_4H_8O , probíhá explozivně dokonce i při $-60^\circ C$. Nakondenzováním tetrahydrofuranu na oxid selenový při teplotě kapalného dusíku a pozvolným ohříváním reakční směsi lze získat čirý roztok, z něhož se vylučuje bezbarvá pevná látka, která s vodou neposkytuje tetrahydrofuran ani kyselinu selenovou (vzniklá látka tedy neodpovídá předpokládanému aduktu $C_4H_8O \cdot SeO_3$) [34]. Převrství-li se při teplotě kapalného dusíku oxid selenový jedním dílem tetrachlormethanu a třemi díly 1,4-dioxanu, lze získat čirý roztok. S pyridinem i s 8-hydroxychinolinem poskytuje tento roztok adiční sloučeniny těchto bází s oxidem selenovým, což naopak bylo za důkaz existence aduktu $C_4H_8O \cdot SeO_3$ pokládáno [65]. Jak však bylo zjištěno v případě reakce diethyletheru s oxidem selenovým (viz dále), tato reakce spolehlivě přítomnost aduktu neprokazuje [64]. Dříve získané poznatky o systému tetrahydrofuranu s oxidem selenovým byly proto opakovaně prověřeny bez využití rozpouštědla. S využitím Ramanovy spektroskopie bylo potvrzeno, že k tvorbě aduktu s pravděpodobným složením $C_4H_8O \cdot SeO_3$ skutečně dochází [64]. Spektrum izolované krystalické fáze tvořené jemnými jehlicovitými krystaly naměřené za velmi nízké teploty je v souladu se spektry ostatních izolovaných donor-akceptorních sloučenin oxidu selenového s kyslíkatými organickými donory. Produkt je však krajně termicky nestabilní, což znemožnilo jeho strukturní charakterizaci. Důvod, proč v dřívější studii nebyl hydrolyzou produktu získán zpět roztok tetrahydrofuranu a kyseliny selenové, lze vysvětlit pravděpodobnou tvorbou polymerních sloučenin vznikajících v důsledku otevírání cyklu tetrahydrofuranu při rozkladu předpokládaného aduktu.

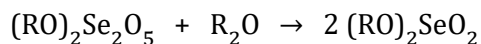
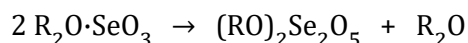
Revizi byly podrobeny i dříve publikované poznatky týkající se předpokládaných aduktů oxidu selenového s dialkylethery [34]. O izolaci těchto aduktů za podmínek uvedených v práci nebyl podán dostatečně přesvědčivý důkaz, přesto jejich příprava nebyla v odborné literatuře nikdy zásadněji zpochybnována. Naopak na tvorbu aduktů jako reaktivních a nestabilních intermediátů v reakčním systému oxidu selenového s dialkylethery poukazovala řada jiných pozorování. Například při studiu reakce oxidu selenového s dimethyletherem v oxidu siřičitým byl pozorován vznik nestabilního intermediátu snadno

přesmykujícího na dimethylester kyseliny selenové $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SeO}_2$ a projevujícího se explozemi při pokusech o jeho destilaci [66]. V reakčním systému oxidu selenového s diethyletherem, v němž byl rovněž předpokládán vznik aduktu, se v malém výtěžku podařilo izolovat vedle diethylesteru kyseliny selenové $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{SeO}_2$ i pevnou látku obsahující Se^{IV} a Se^{VI} v přibližně ekvimolárním poměru [66]. Sloučeninu se nepodařilo podrobněji analyzovat, bylo navrženo její možné složení a její tvorba byla popsána rovnicí [67]:



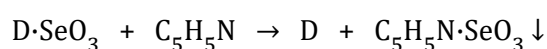
Přítomnost aldehydu v reakční směsi však prokázána nebyla. Vznik uvedené látky jako majoritního, silně hygroskopického a na elementární selen se snadno rozkládajícího produktu byl pozorován i při reakci oxidu selenového s dipropyletherem a dibutyletherem. Dialkylestery kyseliny selenové lze v těchto případech detekovat pouze v minoritním zastoupení [67]. Nově provedená studie využila pro studium reakce dimethyletheru a diethyletheru s oxidem selenovým Ramanovu spektroskopii a ^1H , ^{13}C a ^{77}Se NMR spektroskopii [43; 64]. Díky těmto technikám bylo možné mnohem lépe pochopit a objasnit děje probíhající v systému během rozpouštění oxidu selenového a i těsně po něm. Ihned po reakci byly pomocí spektroskopických technik identifikovány tři různé sloučeniny obsahující Se^{VI} , úzce vzájemně spjaty rovnovážnými reakcemi. Těmito sloučeninami jsou adukt oxidu selenového s příslušným dialkyletherem, dialkylester kyseliny selenové a dialkylester kyseliny diselenové [64]. Již během rozpouštění oxidu selenového část formovaného aduktu přesmykuje na dialkylester kyseliny selenové a část reaguje s přítomným aduktem či přímo s oxidem selenovým za vzniku dialkylesteru kyseliny selenové. V přebytku dialkyletheru dochází k postupnému rozkladu dialkylesteru kyseliny diselenové a konečným produktem je dialkylester kyseliny selenové. S ohledem na výše uvedená pozorování lze v reakčním systému uvažovat následující reakce, často vzájemně provázané (bez nároku na posouzení jejich rovnovážnosti a významu, srovnej kap. 7.4. *Estery kyseliny selenové a jejich deriváty*):



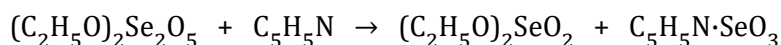


Vznik bílého krystalického produktu, dříve pravděpodobně mylně považovaného za adukt, byl v reakční směsi oxidu selenového s diethyletherem pozorován za normální teploty až po několika dnech nebo po mírném zahuštění roztoku a zvýšení teploty na 40 °C po několika hodinách. Snahy o izolaci této látky z reakční směsi jsou spojeny s redoxními reakcemi a vznikem elementárního selenu. Vznik aldehydu a ani tvorbu navrhovaného produktu $[RSe^{IV}OH_2]^+[ROSe^{VI}O_3]^-$ se nepodařilo prokázat. Nelze vyloučit, že izolovaná látka není chemickým individuem, ale směsí nestabilních sloučenin obsahujících selen v různých oxidačních stavech, které se dále snadno redoxně rozkládají za tvorby oxidu seleničitého a elementárního selenu.

Koncentrace aduktu v reakční směsi velmi rychle klesá i za mírně zvýšené teploty ve prospěch vznikajících dialkylesterů a je nemyslitelné, že by adukt byl autory předchozích studií byt' jen zachycen, natož ještě pak izolován jako chemické individuum. Jak adukt, tak i diethylester kyseliny diselenové, vykazují krajní termickou nestabilitu a schopnost se explozivně rozkládat. Za povšimnutí rovněž stojí i vizuálně pozorovatelné změny, kterými prochází reakční směs oxidu selenového a diethyletheru ihned po rozpuštění oxidu selenového a oddestilování přebytečného rozpouštědla. Oddestilováním diethyletheru lze získat značně viskózní bezbarvou kapalinu, silně lámající světlo. Spektroskopicky bylo zjištěno, že je tato kapalina složena především z diethylesteru kyseliny diselenové, minoritně jsou zastoupeny adukt a diethylester kyseliny selenové. V průběhu několika minut se kapalná fáze rozdělí na dvě fáze (horní fáze se znatelně nižší viskozitou představuje nasycený roztok diethylesteru kyseliny selenové a diselenové v diethyletheru, spodní fáze naopak nasycený roztok diethyletheru v diethylesterech kyseliny selenové a diselenové). V reakční směsi již v průběhu této fáze nelze ve významné míře detekovat adukt. Přesto lze přidáním pyridinu získat bílou sraženinu aduktu $C_5H_5N \cdot SeO_3$ (jeho složení bylo jednoznačně potvrzeno spektroskopicky), což bylo doposud považováno za výhradní, byt' nepřímý, důkaz existence aduktu oxidu selenového, obecně:

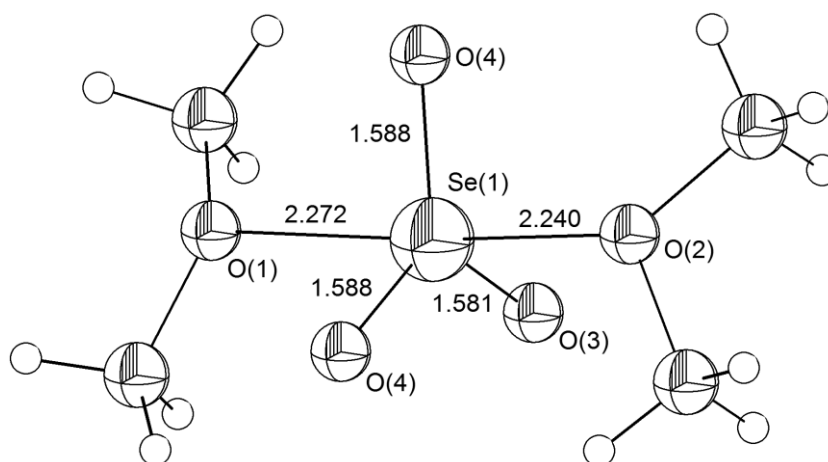


S ohledem na okolnosti se jako nejpravděpodobnější jeví alternativa, kdy vůči pyridinu vystupuje diethylester kyseliny diselenové jako donor SeO_3 ve smyslu:



Všechna výše uvedená pozorování vedla ke zcela jednoznačnému závěru, tj. že adukty oxidu selenového s dialkylethery lze izolovat jako chemická individua pouze za nižší než laboratorní teploty a jejich izolaci je třeba provést bezprostředně po provedení reakce. Teprve díky tomuto přístupu se podařilo skutečně izolovat a následně strukturně charakterizovat adukty oxidu selenového s dimethyletherem i s diethyletherem [43; 64].

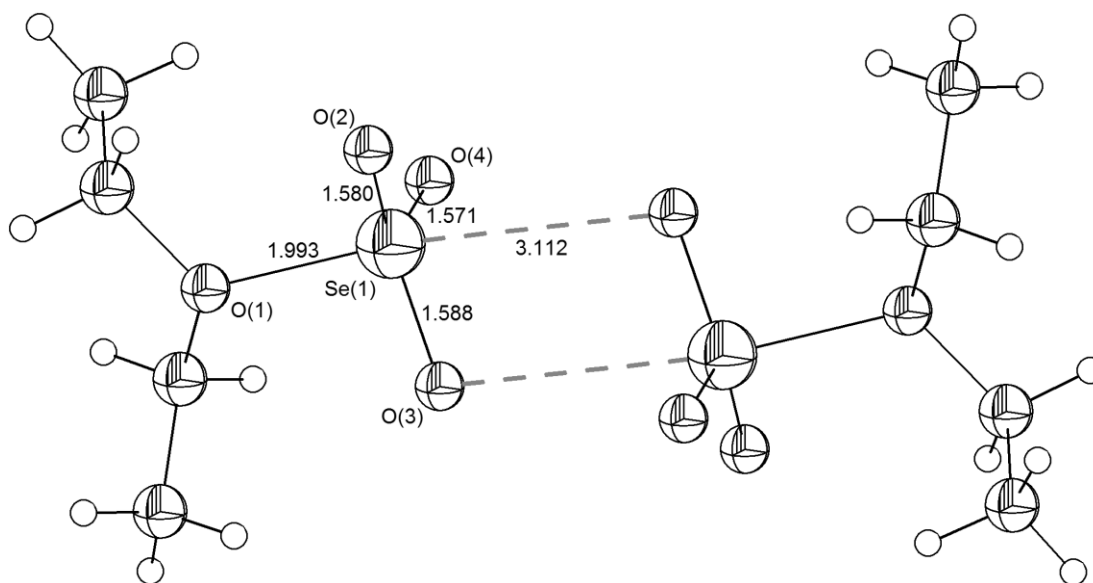
Reakce oxidu selenového s dimethyletherem byla realizována v ampuli při teplotě -10°C . Z reakční směsi byly izolovány bezbarvé krystaly tající při teplotě $+5^\circ\text{C}$. Zjištěný obsah selenu v izolované sloučenině poněkud překvapivě odpovídá aduktu oxidu selenového s dimethyletherem v poměru 1 : 2. Rentgenová strukturní analýza potvrdila existenci aduktu o složení $((\text{CH}_3)_2\text{O})_2\cdot\text{SeO}_3$ (Obr. 11). Složení aduktu odpovídá i jeho poněkud neobvyklé strukturní uspořádání (s ohledem na trigonálně bipyramidální koordinační okolí atomu selenu), které je velmi podobné uspořádání v polymerním řetězci aduktu s 1,4-dioxanem $(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\cdot\text{SeO}_3)_n$. Jednotka $\{\text{SeO}_3\}$ je v $((\text{CH}_3)_2\text{O})_2\cdot\text{SeO}_3$ téměř dokonale planární, délky koordinačních vazeb jsou kratší, než v $(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\cdot\text{SeO}_3)_n$, což svědčí o silnější donor-akceptorní vazbě. Adukt $((\text{CH}_3)_2\text{O})_2\cdot\text{SeO}_3$ byl charakterizován Ramanovu spektroskopií a ^1H , ^{13}C a ^{77}Se NMR spektroskopií. Další podrobnosti o tomto aduktu, jeho přípravě a vlastnostech lze nalézt v Příloze I.



Obr. 11. Molekulová struktura aduktu $((\text{CH}_3)_2\text{O})_2\cdot\text{SeO}_3$ [43; 64].

Reakce oxidu selenového s diethyletherem byla rovněž realizována při teplotě nižší, než -10°C . Na rozdíl od dimethyletheru, tvoří diethylether s oxidem selenovým adukt v poměru

1 : 1. Ve struktuře aduktu $(C_2H_5)_2O \cdot SeO_3$ je dvojice molekul spojena slabými $Se \cdots O$ intermolekulárními kontakty (3,112 Å) v dimery (Obr. 12). Díky tomuto uspořádání je koordinační okolí atomu Se^{VI} , jsou-li vzaty v úvahu tyto slabší interakce, deformovaně trigonálně bipyramidální. Čistý krystalický adukt $(C_2H_5)_2O \cdot SeO_3$ je pod teplotou tání relativně stabilní a lze jej, podobně jako adukt $((CH_3)_2O)_2 \cdot SeO_3$, při nízkých teplotách beze změny uchovat v ochranné atmosféře i po dobu několik dní. Další podrobnosti o aduktu $(C_2H_5)_2O \cdot SeO_3$, jeho přípravě a vlastnostech lze nalézt v Příloze I.

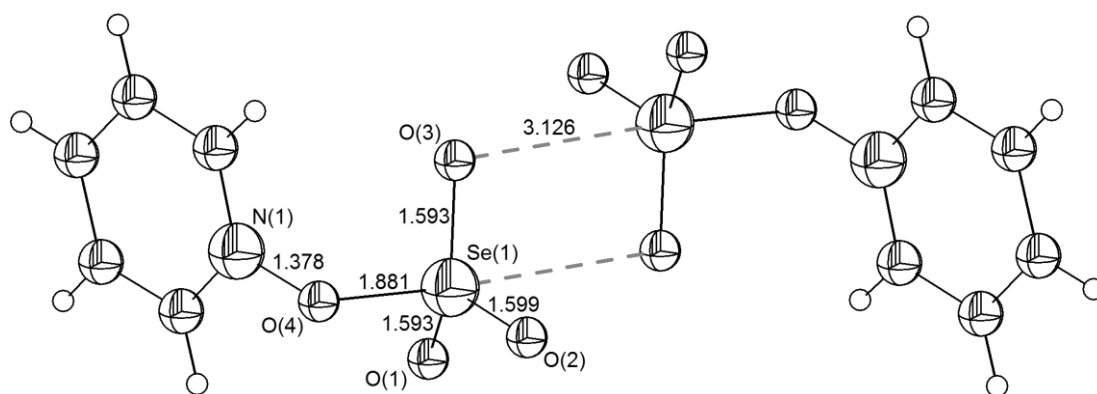


Obr. 12. Dvojice molekul aduktu $(C_2H_5)_2O \cdot SeO_3$ spojených slabými intermolekulárními $Se \cdots O$ kontakty [43; 64].

Příprava donor-akceptorního aduktu oxidu selenového s pyridin-N-oxidem je na rozdíl od příprav předchozích aduktů s kyslíkatými donory velmi snadná a nehrozí při ní tak vysoké riziko exploze [44; 64; 68]. Reakci lze s výhodou realizovat s využitím nitromethanu, který pro dané účely představuje v krátkodobém časovém horizontu dostatečně inertní rozpouštědlo. Již v průběhu pomalého přidávání roztoku pyridin-N-oxidu do roztoku oxidu selenového lze pozorovat vznik bílého zákalu a vylučování aduktu v mikrokrystalické formě. Krystaly vhodné pro rentgenovou strukturní analýzu lze získat pomalou krystalizací ze zahuštěné reakční směsi. Adukt oxidu selenového s pyridin-N-oxidem o složení $C_5H_5NO \cdot SeO_3$ je s ohledem na svoji podstatu za laboratorních podmínek překvapivě stabilní krystalická látka, kterou lze bez přístupu vzdušné vlhkosti za laboratorní teploty uchovávat po dobu několika měsíců beze změn. Díky této vlastnosti lze očekávat, že adukt $C_5H_5NO \cdot SeO_3$ by z hlediska využití v chemické syntéze mohl představovat velmi slibný

prekurzor pro přípravu nových a atraktivních oxoslučenin Se^{VI} . S ohledem na relativně vysokou stabilitu tohoto aduktu lze očekávat mírné snížení silných oxidačních účinků oxidu selenového a tím i možnost lépe moderovat průběh reakcí, které by s využitím volného SeO_3 měly razantní redoxní průběh.

Struktura aduktu oxidu selenového s pyridin-N-oxidem je podobná struktuře aduktu diethyletheru s oxidem selenovým. Také ve struktuře $\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}\cdot\text{SeO}_3$ lze pozorovat formování dimerů prostřednictvím slabých $\text{Se}\cdots\text{O}$ interakcí (3,126 Å), koordinační okolí atomu Se^{VI} je opět deformovaně trigonálně bipyramidální (Obr. 13).

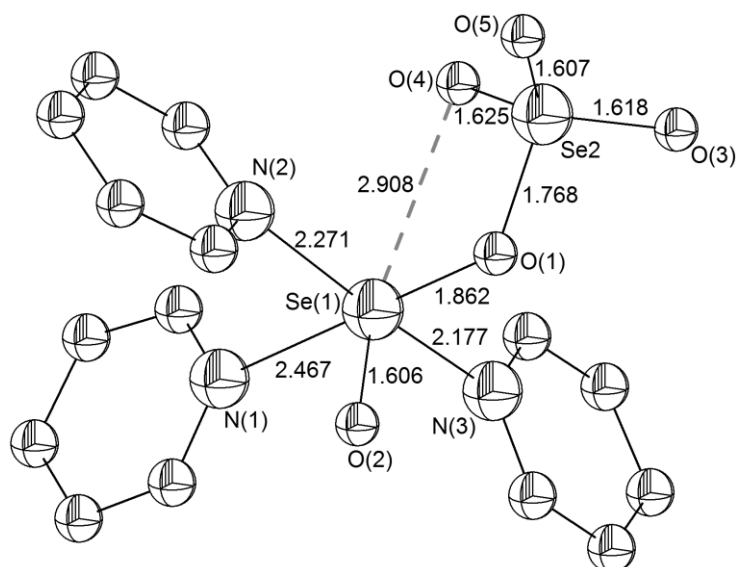


Obr. 13. Dvojice molekul aduktu $\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}\cdot\text{SeO}_3$ spojených slabými intermolekulárními $\text{Se}\cdots\text{O}$ kontakty [44; 64; 68].

Existenci aduktu oxidu selenového lze, byť jako značně nestabilního intermediátu, očekávat i v případě reakce oxidu selenového s acetanhydridem. Jeho přítomnost se však nepodařilo zaznamenat a izolován byl pouze diacetylselenát $(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O})_2\text{SeO}_2$, jehož vznik v reakčním systému je možné vysvětlit právě přesmykem primárně zformovaného aduktu $(\text{CH}_3\text{C}(\text{O}))_2\text{O}\cdot\text{SeO}_3$ (podrobněji viz kap. 7.4. *Estery kyseliny selenové a jejich deriváty* a Příloha III) [69].

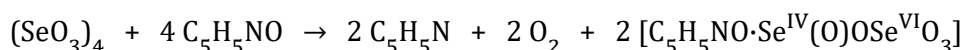
3.3. Donor-akceptorní sloučeniny oxidů selenu se smíšenou valencí

Bylo připraveno i několik donor-akceptorních sloučenin diselenpentaoxidu $(\text{Se}_2\text{O}_5)_n$ s organickými donory. Reakcí triselenheptaoxidu Se_3O_7 s přebytkem pyridinu dochází ke vzniku dvou různých aduktů, již popsaného $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\cdot\text{SeO}_2$ [51; 52] a dále aduktu $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3\cdot\text{Se}_2\text{O}_5\cdot\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ [70], v němž se tři molekuly pyridinu koordinují na atom Se^{IV} a čtvrtá molekula je solvatační. Uvedená sloučenina je případem první izolované sloučeniny, v níž se na atom Se^{IV} zároveň koordinují tři dusíkové atomy (Obr. 14).

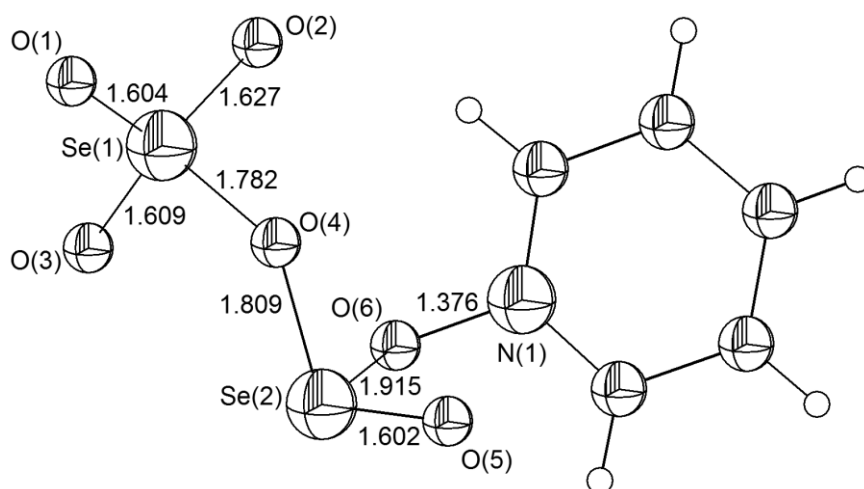


Obr. 14. Struktura aduktu $(C_5H_5N)_3 \cdot Se_2O_5 \cdot C_5H_5N$ (solvatační molekula pyridinu pro přehlednost vynechána) s vyznačením slabé intramolekulární $Se \cdots O$ interakce [70].

Reakce pyridin-N-oxidu hydrochloridu s oxidem selenovým byla realizována v prostředí nitromethanu v domněnku, že se jedná o reakci s pyridin-N-oxidem [26]. Pokud byl poměr reakčních komponent 2:1 ve prospěch oxidu selenového, byl pozorován vznik sloučeniny $C_5H_5NO \cdot Se_2O_5$ (Obr. 15), pro jejíž vznik byla v původní práci navržena rovnice (která by však vzhledem ke skutečně použité výchozí sloučenině měla být formulována jako reakce oxidu selenového s $C_5H_5NO \cdot HCl$):

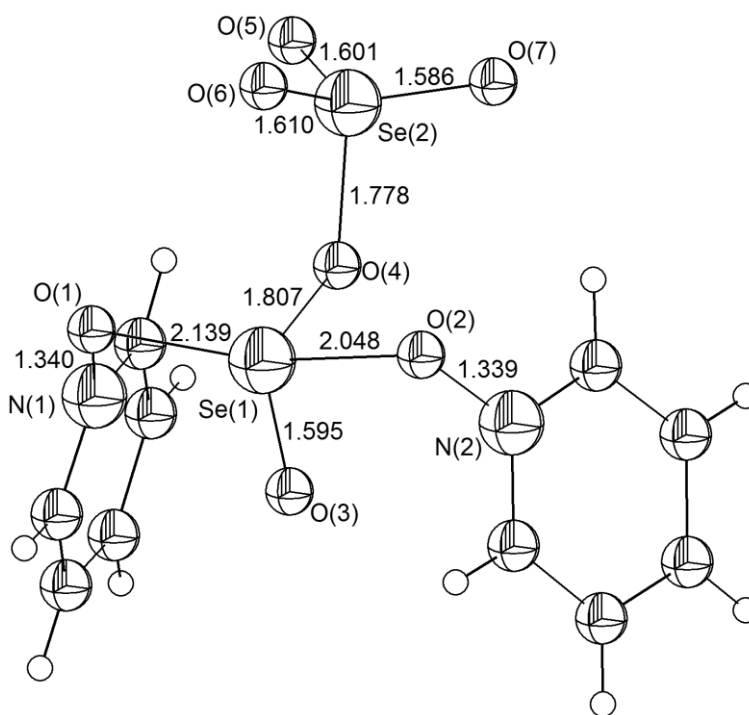


Adukt $C_5H_5NO \cdot Se_2O_5$ je izomerní s již diskutovaným aduktem $C_5H_5N \cdot Se_2O_5$.



Obr. 15. Molekulová struktura aduktu $C_5H_5NO \cdot Se_2O_5$ [70].

Je-li pro reakci oxidu selenového s pyridin-N-oxidem využita skutečně báze samotná a nikoliv její hydrochlorid, jsou redoxní reakce v systému výrazně minimalizovány a hlavním produktem je výše diskutovaný a očekávaný adukt $C_5H_5NO \cdot SeO_3$ (kap. 3.2. *Donor-akceptorní sloučeniny oxidu selenového*). V reakčním systému však přesto dochází, byť v mnohem menší míře, i k reakcím redoxním. Produkty těchto reakcí lze obvykle detekovat až po několika dnech a jsou přítomny jen ve velmi nízkých koncentracích (tyto produkty byly obvykle charakterizovány pouze strukturní analýzou). Mezi těmito produkty je i sloučenina o složení $(C_5H_5NO)_2 \cdot Se_2O_5$, tedy adukt diselenpentaoxidu s dvěma molekulami pyridin-N-oxidu (Obr. 16) [44; 64; 68].



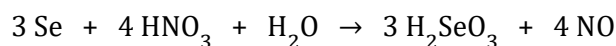
Obr. 16. Molekulová struktura aduktu diselenpentaoxidu s dvěma molekulami pyridin-N-oxidu $(C_5H_5NO)_2 \cdot Se_2O_5$ [44; 64; 68].

4. Oxokyseliny selenu

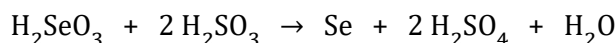
V porovnání s vysokým počtem a rozmanitostí oxokyselin síry, je chemie oxokyselin selenu výrazně chudší. Podrobně popsány byly především kyselina seleničitá a selenová, dále kyselina diselenová a triselenová. Potvrzena byla i existence nestabilní kyseliny peroxoseleničité $\text{HSeO}(\text{OOH})$, která je stabilní při teplotách pod $-10\text{ }^\circ\text{C}$, známé jsou i některé thiokyseliny selenu [71]. V následujícím textu jsou podrobněji diskutovány pouze dvě nejvýznamnější oxokyseliny selenu, kyselina seleničitá H_2SeO_3 a kyselina selenová H_2SeO_4 .

4.1. Kyselina seleničitá

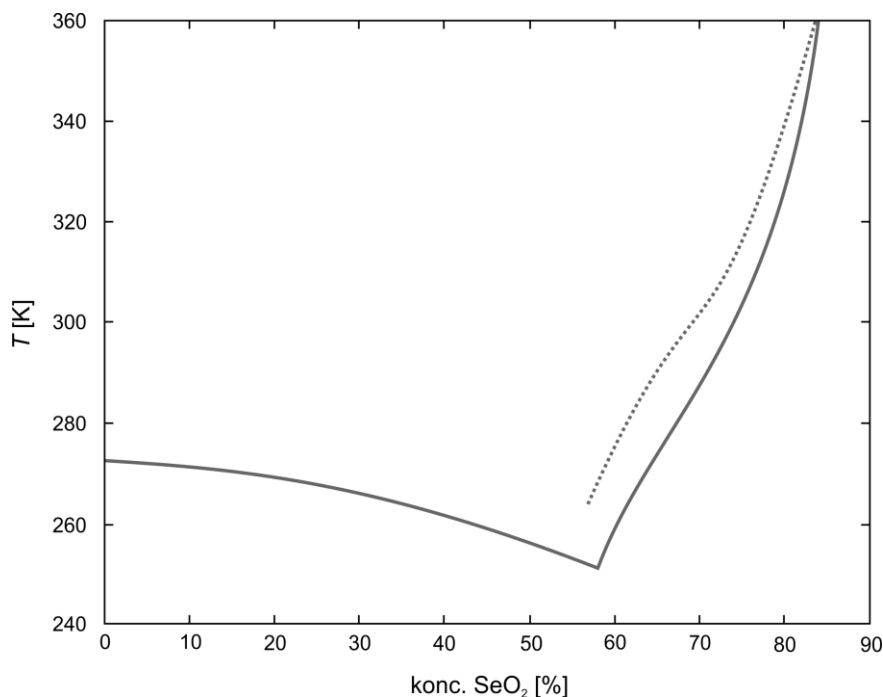
Kyselina seleničitá je bezbarvá krystalická látka, která snadno dehydratuje na oxid seleničitý (kap. 2.1. *Oxid seleničitý*). Kyselina seleničitá krystaluje v rhombické mřížce, její vrstevnatá struktura je tvořena diskrétními jednotkami navzájem spojenými vodíkovými vazbami. K dehydrataci H_2SeO_3 dochází poměrně snadno, např. jen proudem suchého vzduchu. Kyselinu seleničitou lze připravit pomalou krystalizací z vodného roztoku oxidu seleničitého nebo ji lze připravit oxidací práškového selenu zředěnou kyselinou dusičnou:



Silně kyselé roztoky kyseliny seleničité jsou ozonem oxidovány na kyselinu selenovou. Působením redukčních činidel, jakými jsou např. oxid siřičitý, sulfan nebo vodné roztoky jodidů, je kyselina seleničitá redukována na elementární selen. V tomto ohledu je dostatečně silným redukčním činidlem i kyselina siřičitá, která reaguje s kyselinou seleničitou ve smyslu rovnice [72]:

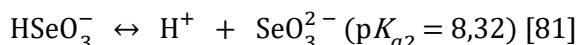
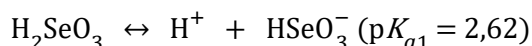


Rozpustnosti oxidu seleničitého, resp. kyseliny selenové, ve vodě byla věnována řada studií [73-76]. Data popisující chování systému $\text{SeO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ při teplotách nad $60\text{ }^\circ\text{C}$ se v různých studiích odlišují (viz Obr. 17), uspokojivé vysvětlení tohoto jevu nebylo podáno. V dalších pracích zjištěná rozpustnost H_2SeO_3 při $25\text{ }^\circ\text{C}$ činí $31,70 \pm 0,10 \text{ mol l}^{-1}$ (tj. 69,1% vodný roztok SeO_2), což je v souladu s daty, která za daných podmínek uvádějí nižší rozpustnost [77; 78].



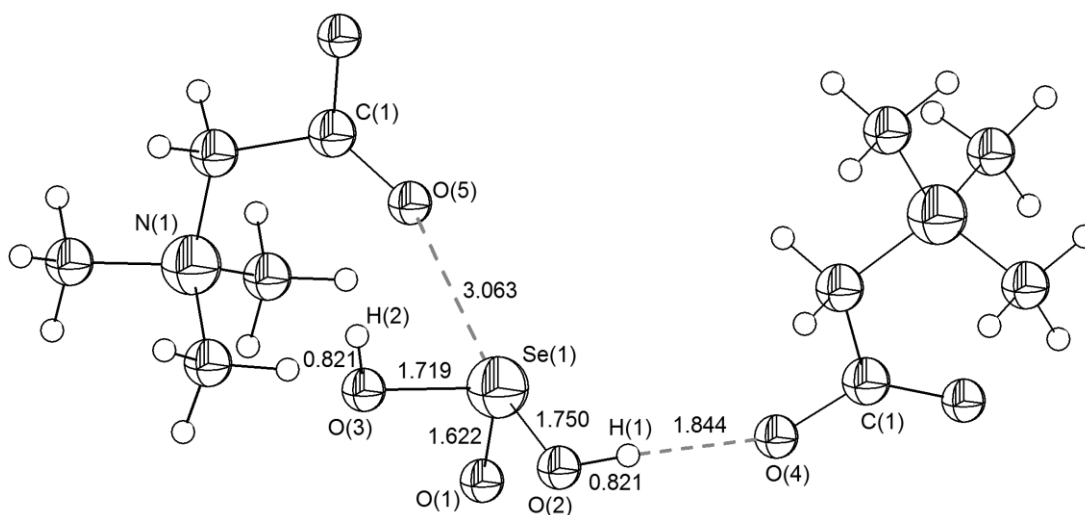
Obr. 17. Diagram rozpustnosti SeO_2 pro systém $\text{SeO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ [79]. Experimentální data (–) vycházejí z prací [73; 75], experimentální data (···) byla publikována v pracích [74; 76].

Kyselina seleničitá tvoří dvě řady solí, neutrální soli obecného vzorce M_2SeO_3 a hydrogenseleničitany MHSeO_3 . Uváděné hodnoty disociační konstanty kyseliny seleničité se také různí, především disociační hodnota do druhého stupně se dle různých zdrojů do jisté míry liší (dle [80] činí $K_{a1} \approx 3,5 \cdot 10^{-3}$ a $K_{a2} \approx 5 \cdot 10^{-8}$):



Většina studií zaměřená na určení hodnot disociačních konstant využívala potenciometrických metod. V roztocích různých solí byly studovány koncentrace v rozsahu $1 - 3 \text{ mol l}^{-1}$, přičemž výsledky vedly k závěrům, že uvedených rovnováh se vedle HSeO_3^- a H_2SeO_3 účastní i dvojjaderné komplexy o složení $\text{H}_4(\text{SeO}_3)_2$, $\text{H}_3(\text{SeO}_3)_2^-$, $\text{H}_2(\text{SeO}_3)_2^{2-}$ a $\text{H}(\text{SeO}_3)_2^{3-}$ [82; 83]. K podobným závěrům vedly i experimenty prováděné bez využití inertních solných roztoků [84]. Přestože později provedené experimenty tyto závěry nepotvrdily [85], jeví se existence výše uvedených komplexů jako velmi pravděpodobná. Bez účasti uvedených dvojjaderných komplexů by bylo jen stěží možné uspokojivě vysvětlit výsledky kalorimetrické titrace [86]. Existenci dvojjaderných specií dále podpořily kinetické studie zabývající se výměnou ligandů mezi Co^{III} a Rh^{III} [87; 88], studium oxidace seleničitanů na selenany pomocí Np^{VII} [89] a popsaná výměna kyslíku mezi

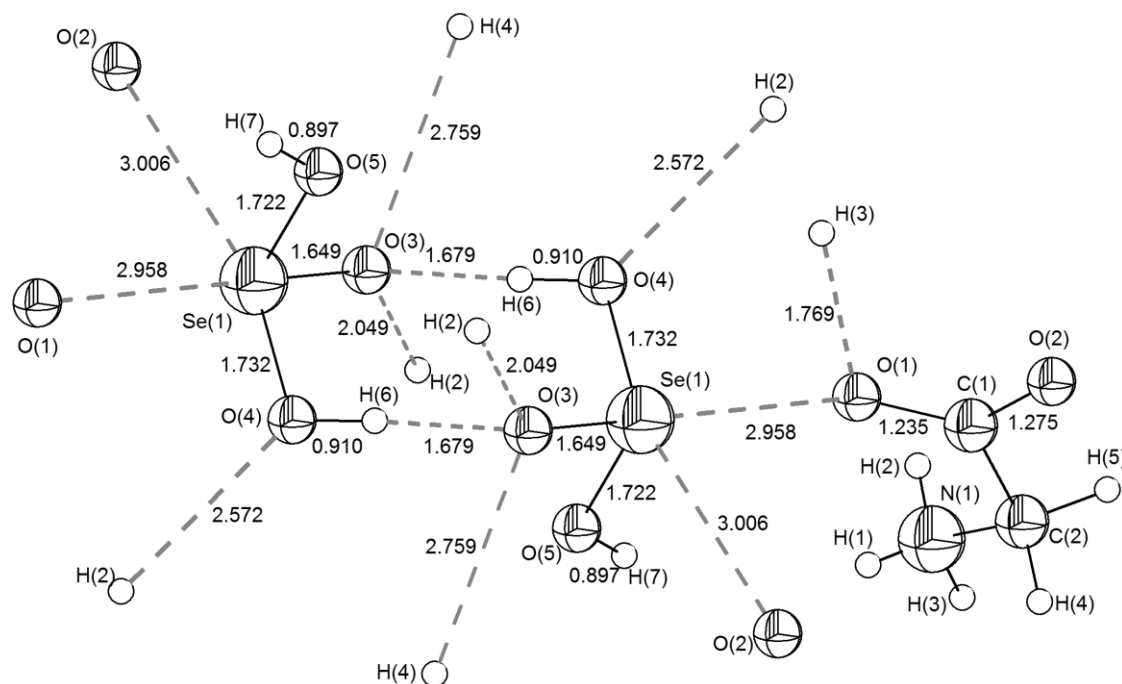
seleničitanovým aniontem a molekulou vody [90]. Pomocí Ramanovy spektroskopie bylo zjištěno, že do koncentrace přibližně 8 mol l^{-1} jsou intenzity pásů při 692 a 898 cm^{-1} přímo úměrné celkové koncentraci kyseliny a tudíž lze očekávat, že ve vodném roztoku je přítomna H_2SeO_3 [91]. Při koncentracích vyšších než 8 mol l^{-1} dochází k posunům uvedených pásů, což je vysvětlováno tvorbou $(\text{H}_2\text{SeO}_3)_2$. V pozdější studii bylo Ramanovou spektroskopií zkoumáno chování taveniny H_2SeO_3 a na základě získaných výsledků byl pak vysloven závěr o existenci několika různých specií v systému $\text{SeO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, počínaje pravděpodobně hydratovanou H_2SeO_3 ve zředěných vodných roztocích a $(\text{H}_2\text{SeO}_3)_2$ a $\text{H}_2\text{Se}_2\text{O}_5$ v koncentrovaných vodných roztocích a v tavenině konče [92]. Při koncentracích okolo 50 mol. \% SeO_2 v systému $\text{SeO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ převažuje $(\text{H}_2\text{SeO}_3)_2$, při ještě vyšších koncentracích SeO_2 se začíná uplatňovat $\text{H}_2\text{Se}_2\text{O}_5$, která je v systému při koncentracích okolo $66,7 \text{ mol. \% SeO}_2$ dominující složkou.



Obr. 18. Část struktury aduktu kyseliny seleničité s trimethylglycinem (betainem) $\text{H}_2\text{SeO}_3 \cdot (\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$ s vyznačením intermolekulárních interakcí [93].

Bylo izolováno několik aduktů kyseliny seleničité s organickými donory, v nichž nedochází k protonizaci organického skeletu, ale kyselina je ve struktuře přítomna v nedisociované formě. Ve struktuře $\text{H}_2\text{SeO}_3 \cdot 2((\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As}=\text{O})$ lze nalézt vodíkové můstky mezi vodíky kyseliny a skupinou $\text{As}=\text{O}$ [94]. Zajímavé srovnání intermolekulárních vazebných interakcí nabízí adukty kyseliny seleničité s glycinem a trimethylglycinem. V případě aduktu H_2SeO_3 s trimethylglycinem (betainem) o složení $\text{H}_2\text{SeO}_3 \cdot (\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$ zprostředkovává molekula kyseliny seleničité vazbu mezi molekulami betainu. Vodíky kyseliny selenové se koordinují na kyslíky disociované karboxylové skupiny. Koordinační číslo Se^{IV} se

tak zvyšuje interakcí selenu s atomem kyslíkem z karboxylové skupiny (Obr. 18) [93]. Systém intermolekulárních interakcí v aduktu kyseliny seleničité s glycinem $\text{H}_2\text{SeO}_3 \cdot \text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$ je zcela odlišný [95]. Prostřednictvím krátkých vodíkových můstek tvoří dvě molekuly kyseliny seleničité dimer. Díky interakcím $\text{Se} \cdots \text{O}$ s kyslíky COO^- skupiny glycinu je koordinační okolí atomů Se^{IV} tetragonálně pyramidální. Ve struktuře lze nalézt značné množství silnějších i slabších intermolekulárních interakcí (Obr. 19).



Obr. 19. Část struktury aduktu kyseliny seleničité s glycinem $\text{H}_2\text{SeO}_3 \cdot \text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$ s vyznačením intermolekulárních interakcí [95].

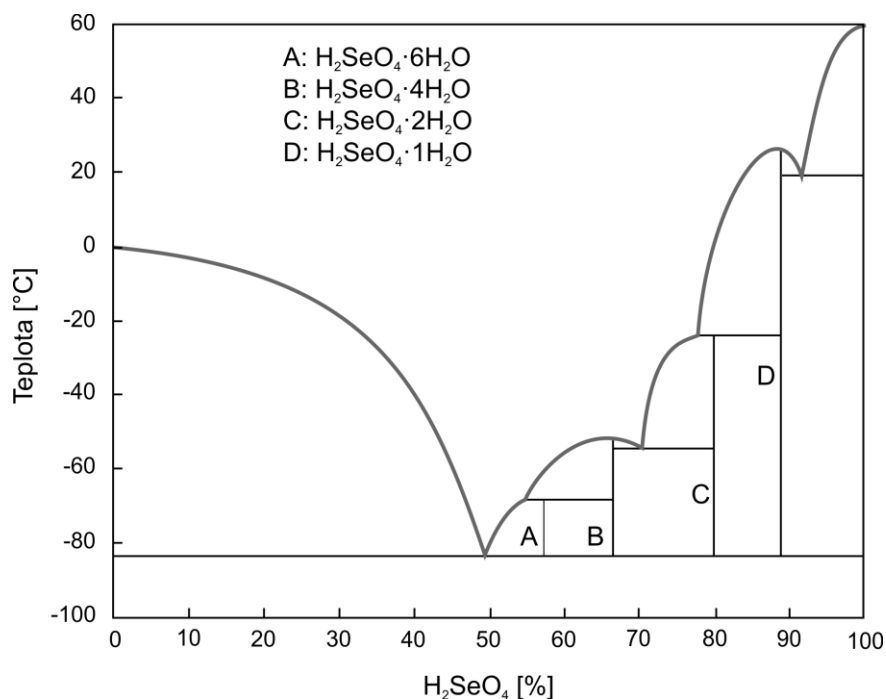
Byla připravena a strukturně charakterizována řada sloučenin, v nichž vystupují anionty HSeO_3^- a SeO_3^{2-} . Těmto látkám je věnována pasáž v kap. 5.1. *Oxoanionty selenu v oxidačním stavu IV*, 5.3. *Anorganické polymerní materiály na bázi aniontů oxokyselin selenu* a 9.5. *Koordinační 2D a 3D struktury na bázi seleničitanů*.

4.2. Kyselina selenová

Bezvodá kyselina selenová je za normálních podmínek bezbarvá krystalická látka, při 62 °C tající na viskózní kapalinu. Krystalová struktura kyseliny selenové je vrstevnatá, tvořena tetraedry $\{\text{SeO}_4\}$, všechny atomy kyslíku se účastní silných vodíkových vazeb.

Přídavkem odpovídajícího množství oxidu selenového lze připravit kyselinu diselenovou ($\text{H}_2\text{Se}_2\text{O}_7$, t. t. = 19 °C) a kyselinu triselenovou ($\text{H}_4\text{Se}_3\text{O}_{11}$, t. t. = 25 °C). S vodou tvoří kyselina selenová, podobně jako kyselina sírová, definované hydráty $\text{H}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

(t. t. = 26 °C) a $\text{H}_2\text{SeO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (t. t. = 52 °C), samotný systém $\text{H}_2\text{SeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ je však mnohem složitější, jak ostatně napovídá fázový diagram na Obr. 20 a Tab. IV. Podrobnému studiu tohoto systému byla věnována řada prací [96-100]. Podobně byla provedena i podrobná studie systému $\text{H}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{SeO}_3$ [101].



Obr. 20. Fázový diagram systému $\text{H}_2\text{SeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ [99].

Disociační konstanty kyseliny selenové ($K_{a2} = 1,2 \cdot 10^{-2}$) jsou velmi blízké disociačním konstantám kyseliny sírové a kyselinu selenovou lze proto označit za poměrně silnou kyselinu. Na základě studia Ramanských spekter systému $\text{H}_2\text{SeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ při 25 °C byly zjišťovány koncentrace jednotlivých složek (H_2SeO_4 , HSeO_4^- , SeO_4^{2-}) jako funkce celkové koncentrace kyseliny selenové [koncentrace 18 mol l⁻¹ kyseliny H_2SeO_4 odpovídá přibližně čisté kyselině, viz Obr. 21] [102]. Z uvedené studie vyplývá, že kyselina selenová je jako silná kyselina plně disociovaná při koncentracích nižších než cca 12 mol l⁻¹.

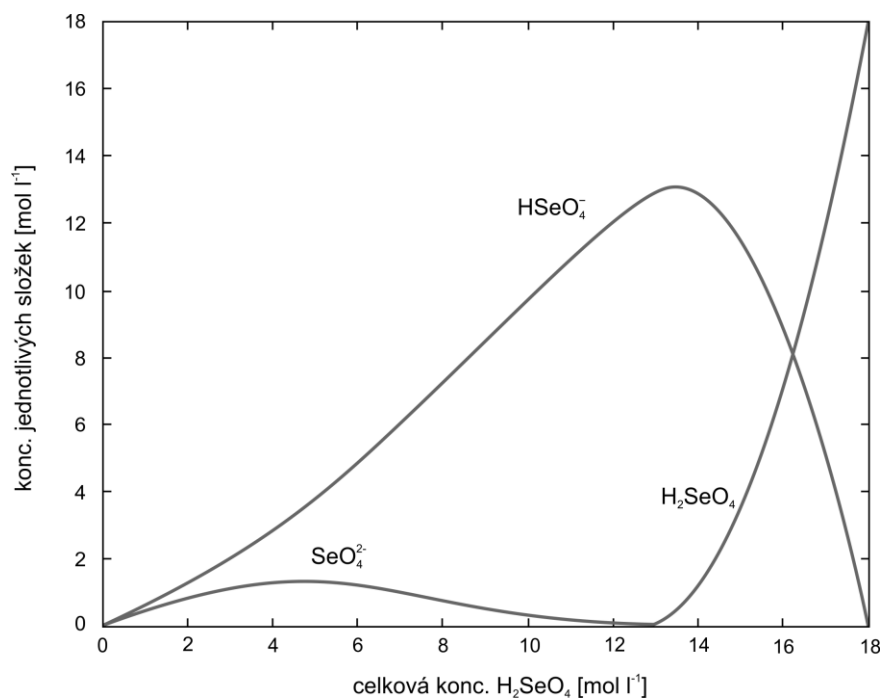
Kyselina selenová je velmi silným oxidačním činidlem, schopným např. rozpouštět i kovové stříbro, zlato a palladium:



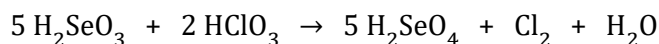
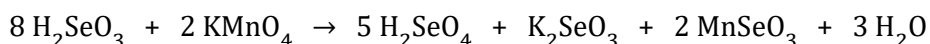
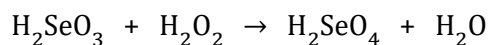
V přítomnosti chloridových iontů je kyselina selenová schopná rozpouštět platinu. Vyjma fluoridových iontů je schopna oxidovat halogenidové ionty na volné halogeny.

Tab. IV. Invariantní body ve fázovém diagramu systému $\text{H}_2\text{SeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ [79]

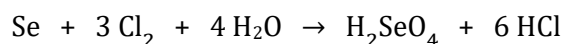
fáze	T [°C]	H_2SeO_4 [%]	poznámka
H_2O	0,0	0,0	t. t.
$\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-83,4	49,4	eutektikum
$\text{H}_2\text{SeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SeO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-68,5	54,8	peritektikum
$\text{H}_2\text{SeO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-51,7	66,8	t. t.
$\text{H}_2\text{SeO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-54,5	70,3	eutektikum
$\text{H}_2\text{SeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-24,0	77,7	peritektikum
$\text{H}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	26,0	89,0	t. t.
$\text{H}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SeO}_4$	19,0	91,5	eutektikum
H_2SeO_4	62,0	100,0	t. t. [103]
$\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SeO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-88,0	50,3	metastabilní eutekt.
$\text{H}_2\text{SeO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-58,5	74,1	metastabilní eutekt.
$\text{H}_2\text{SeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-68,5	57,3	t. t. (inkongruentní)
$\text{H}_2\text{SeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-24,0	80,1	t. t. (inkongruentní)

Obr. 21. Koncentrace jednotlivých specií jako funkce celkové koncentrace H_2SeO_4 [102].

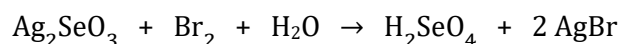
Pro přípravu kyseliny selenové je možné využít oxidace kyseliny seleničité dostatečně silným oxidačním činidlem:



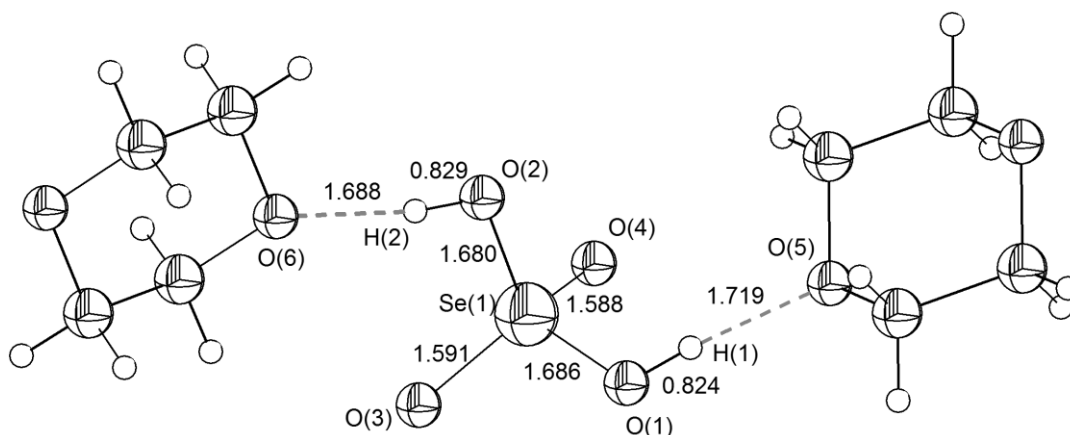
Kyselinu selenovou lze připravit i oxidací selenu chlorem nebo bromovou vodou:



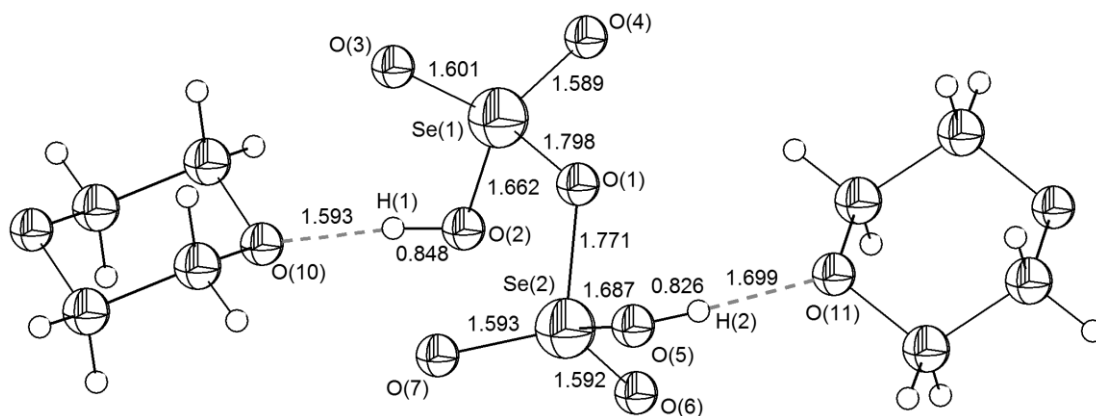
Případně reakcí suspenze seleničitanu stříbrného s bromovou vodou:



Byl izolován a strukturně charakterizován solvát 1,4-dioxanu a kyseliny selenové $\text{H}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ jako produkt reakcí probíhajících v reakční směsi 1,4-dioxanu a oxidu selenového (Obr. 22, viz Příloha II) [25]. Ve stejném reakčním systému byl pozorován i vznik solvátu kyseliny diselenové $\text{H}_2\text{Se}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ (Obr. 23, též viz Příloha II) [25]. Struktura obou dioxanátů je založena na řetězcích střídajících se molekul 1,4-dioxanu a kyseliny selenové, resp. diselenové, vzájemně spojených vodíkovými můstky. Vedle uvedených sloučenin byla izolována a strukturně charakterizována řada sloučenin, v nichž vystupují anionty HSeO_4^- a SeO_4^{2-} . Těmto látkám je věnována pasáž v kap. 5.2. *Oxoanionty selenu v oxidačním stavu*, 5.3. *Anorganické polymerní materiály na bázi aniontů oxokyselin selenu* a 9.6. *Koordinační 2D a 3D struktury na bázi selenanů*.



Obr. 22. Část řetězce tvořícího krystalovou strukturu $\text{H}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ s vyznačenými vodíkovými můstky [25].



Obr. 23. Část řetězce tvořícího krystalovou strukturu $\text{H}_2\text{Se}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ s vyznačenými vodíkovými můstky [25].

5. Anionty a soli oxokyselin selenu

Přestože byla solím oxokyselin selenu obecně věnována menší pozornost, než odpovídajícím solím oxokyselin síry, nelze toto tvrzení na soli oxokyselin selenu uplatňovat bez výjimky. Seleničitany, především pak hydrogenseleničitany, byly zkoumány velmi podrobně, mimo jiné z důvodu studia v nich přítomných vodíkových vazeb. Pro tyto účely byla využívána i neutronová difrakce, která umožňuje přesnou lokalizaci vodíkových atomů [104]. V následujících podkapitolách jsou na příslušných místech stručně diskutovány jak anorganické seleničitany a selenany, tak i sloučeniny s anionty složitější povahy. V Tab. V je uveden přehled těchto sloučenin. Pozornost je v následujícím textu rovněž věnována sloučeninám, v nichž roli kationtu zastávají protonizované organické molekuly, jejichž náboj kompenzují anionty odvozené od oxokyselin selenu.

Tab. V. Rentgenovou strukturní analýzou charakterizované anorganické soli oxokyselin selenu dle [104] (aktualizováno a doplněno, bez nároku na úplnost)

skupina	vzorec	citace
1	$\text{Li}_4(\text{SeO}_5)$	[105]
	$\text{Na}_2(\text{SeO}_3)$; $\text{Na}_4(\text{SeO}_5)$; $\text{Na}_6(\text{Se}_2\text{O}_9)$;	[106]; [107]; [107];
	$\text{Na}_3[\text{H}(\text{HSeO}_4)_2](\text{HSeO}_4)_2$; $\text{Na}_5\text{H}_3(\text{SeO}_4)_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$;	[108]; [109];
	$\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	[110]
	$\text{K}(\text{HSeO}_4)(\text{H}_2\text{SeO}_4)$; $\text{KH}_3(\text{SeO}_3)_2$	[111]; [112; 113]
	$\text{Cs}(\text{HSeO}_4)(\text{H}_2\text{SeO}_4)$	[111]
2	$\text{Mg}(\text{Se}_2\text{O}_5)$	[114]
	$\text{Ca}_2(\text{SeO}_3)(\text{Se}_2\text{O}_5)$	[115]
	$\text{Ba}(\text{SeO}_3)$; $\text{Ba}(\text{Se}_2\text{O}_5)$	[115]; [115]
13	$\text{Al}_2(\text{Se}_2\text{O}_5)_3$	[116]
	$\text{Ga}_2(\text{Se}_2\text{O}_5)_3$	[116]
	$\text{In}_2(\text{Se}_2\text{O}_5)_3$	[116]
	$\text{Tl}_2(\text{SeO}_4)$	[117]
14	$\text{Sn}(\text{SeO}_3)_2$	[118]
	$\text{Pb}(\text{SeO}_3)$; $\text{Pb}(\text{SeO}_3)_2$; $\text{Pb}(\text{Se}_2\text{O}_5)$	[119]; [118]; [120]
15	$\text{Bi}_2(\text{SeO}_3)_3$; $\text{Bi}_2(\text{SeO}_5)$	[121]; [122]
	$\text{Bi}_2(\text{SeO}_3)_2(\text{SeO}_4)$; $\text{Bi}(\text{SeO}_3)(\text{HSeO}_3)$	[123]

3	$\text{Sc}_2(\text{SeO}_4)_3$; $\text{Sc}_2(\text{SeO}_3)_3$; $\text{Sc}(\text{HSeO}_3)_3$	[124]; [125]; [126]
	$\text{Y}_2(\text{SeO}_3)_3$	[127; 128]
	$\text{La}_2(\text{SeO}_3)_3$; $\text{La}(\text{HSeO}_4)_3$	[129]; [130]
5	$\text{V}_2(\text{Se}_2\text{O}_9)$; $(\text{VO})_2(\text{SeO}_3)_3$	[131]; [132]
6	$\text{Cr}_2(\text{Se}_2\text{O}_5)_3$	[133]
7	$\text{Mn}(\text{SeO}_3)$; $\text{Mn}(\text{SeO}_3)_2$; $\text{Mn}(\text{Se}_2\text{O}_5)$; $\text{Mn}(\text{HSeO}_4)_2$	[134]; [134]; [135]; [136]
8	$\text{Fe}_2(\text{SeO}_4)_3$; $\text{BaFe}_2(\text{SeO}_3)_4$; $\text{RbFe}(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_4)$	[137]; [138]; [138]
9	$\text{Co}(\text{Se}_2\text{O}_5)$; $\text{Li}_2\text{Co}_3(\text{SeO}_3)_4$	[139]; [140]
10	$\text{Pd}(\text{SeO}_3)$; $\text{Pd}(\text{SeO}_4)$; $\text{Pd}(\text{Se}_2\text{O}_5)$; $\text{Na}_2\text{Pd}(\text{SeO}_4)_2$	[141]; [141]; [141]; [142]
11	$\text{Cu}(\text{SeO}_3)$; $\text{Cu}_3(\text{SeO}_4)(\text{OH})_4$; $\text{Tl}_2\text{Cu}_3(\text{SeO}_3)_6$	[143]; [144]; [145]
	$\text{Ag}_2(\text{SeO}_3)$; $\text{Ag}_2(\text{UO}_2)(\text{SeO}_3)_2$	[146]; [147]
	$\text{Au}_2(\text{SeO}_3)_2(\text{SeO}_4)$; $\text{Rb}(\text{Au}(\text{SeO}_4)_2)$	[148]; [149]
12	$\text{Zn}(\text{SeO}_3)$; $\text{Zn}(\text{HSeO}_4)_2$; $\text{SrZn}(\text{SeO}_3)_2$	[143]; [136]; [150]
	$\text{CdSeO}_4 \cdot 2\text{HgO}$; $\text{Cd}(\text{SeO}_3)$; $\text{Cd}(\text{SeO}_3)_2(\text{SeO}_4)$;	[151]; [152]; [153]
	$\text{Cd}_3(\text{HSeO}_3)(\text{SeO}_3)_2$; $\text{Cd}(\text{Se}_2\text{O}_5)$	[154]; [154]
	$\beta, \gamma\text{-Hg}(\text{SeO}_3)$; $\alpha, \beta, \gamma\text{-Hg}_2\text{SeO}_3$; $\text{Hg}_3\text{Se}_3\text{O}_{10}$;	[155]; [156]; [157]
	$\text{Hg}_3(\text{HSeO}_3)_2(\text{SeO}_3)_2$; $\text{Ag}_2\text{Hg}(\text{SeO}_3)_2$; HgSeO_4 ;	[158]; [159]; [160]
	$\text{HgSeO}_4 \cdot \text{HgO}$; $\text{HgSeO}_4 \cdot 2\text{HgO}$	[160]; [160]
Lanthanoidy	$\text{Ce}(\text{SeO}_4)_2$; $\text{Ce}_2(\text{SeO}_3)_3$; $\text{Ce}(\text{SeO}_3)_2$	[161]; [127]; [162]
	$\text{Pr}_2(\text{SeO}_3)_3$; $\text{Pr}(\text{Se}_2\text{O}_5)(\text{HSeO}_3)(\text{H}_2\text{SeO}_3)$	[127; 128]; [163]
	$\text{Nd}_2(\text{SeO}_3)_3$; $\text{Nd}(\text{HSeO}_4)(\text{Se}_2\text{O}_7)$;	[127; 128]; [164];
	$\text{Nd}_2(\text{Se}_2\text{O}_5)_3(\text{H}_2\text{SeO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	[165]
	$\text{Sm}_2(\text{SeO}_3)_3$	[166]
	$\text{Eu}_2(\text{SeO}_3)_3$; $\text{Eu}(\text{HSeO}_4)(\text{SeO}_4)$	[127; 128]; [167]
	$\text{Gd}_2(\text{SeO}_3)_3$; $\text{Gd}(\text{HSeO}_4)(\text{SeO}_4)$	[127; 128]; [130]
	$\text{Tb}_2(\text{SeO}_3)_3$	[127; 128]
	$\text{Dy}_2(\text{SeO}_3)_3$	[127; 128]
	$\text{Ho}_2(\text{SeO}_3)_3$	[127; 128]
	$\text{Er}_2(\text{SeO}_3)_3$	[168]
	$\text{Tm}_2(\text{SeO}_3)_3$	[127; 128]
	$\text{Yb}_2(\text{SeO}_4)_3$; $\text{Yb}_2(\text{SeO}_3)_3$	[169]; [127; 128]
	$\text{Lu}_2(\text{SeO}_3)_3$	[127; 128]

Vedle těchto sloučenin byla popsána i řada smíšených solí, základní přehled vybraných strukturně charakterizovaných sloučenin podává Tab. VI. Některé z těchto sloučenin jsou zmíněny v kapitole 5.3. *Anorganické polymerní materiály na bázi aniontů oxokyselin selenu*. Podrobnější diskuse těchto sloučenin přesahuje rámec předložené práce.

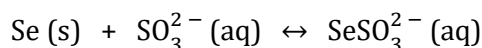
Tab. VI. Rentgenovou strukturní analýzou charakterizované smíšené anorganické seleničitany dle [104]

skupina	vzorec	citace
oxid-seleničitany	$\text{Sm}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$	[127]
	$\text{Eu}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$	[127]
	$\text{Gd}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$	[127]
	$\text{Tb}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$	[127; 170]
	$\text{Dy}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$	[127]
	$\text{Ho}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$	[127]
	$\text{Er}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$	[127]
	$\text{Tm}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$	[127]
halogenid-seleničitany	$\text{LaF}(\text{SeO}_3)$	[129]
	$\text{Gd}_3\text{F}(\text{SeO}_3)_4$	[171]
	$\text{Dy}_3\text{F}(\text{SeO}_3)_4$	[168]
	$\text{Nd}_3\text{F}(\text{SeO}_3)_4$	[128]
	$\text{Sm}_3\text{F}(\text{SeO}_3)_4$	[128]
	$\text{NdCl}(\text{SeO}_3)$	[172]
	$\text{HOCl}(\text{SeO}_3)$	[173]
	$\text{ErCl}(\text{SeO}_3)$	[172]

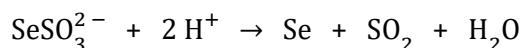
Relativně novou a intenzivně se rozvíjející oblastí v rámci oxosloučenin selenu představují komplexní anorganické materiály (tzv. koordinační polymery), velmi často na bázi oxidů kovů, v jejichž struktuře vystupují anionty SeO_3^{2-} a SeO_4^{2-} , přičemž záporný náboj anorganické kostry je kompenzován kladně nabitými kationty. Struktura těchto sloučenin je mnohdy analogická rozmanitým strukturám v přírodě se přirozeně vyskytujícími minerály, a není proto překvapivé, že i syntetické postupy jsou mnohdy geochemickými procesy inspirovány (v současné době je známo a International Mineralogical Association potvrzeno více než třicet různých minerálů na bázi seleničitanů nebo selenanů, přičemž

jejich počet se zdvojnásobil až v posledních dvaceti letech). Tento trend je v přímé vazbě s rostoucím zájmem o syntézu analogických materiálů a se značným nárůstem nově objevených a popsáných struktur. Současný přístup ke klasifikaci syntetických sloučenin se v různých zdrojích odlišuje, řada z relativně jednoduchých sloučenin, které jsou v současnosti ještě stále prezentovány a klasifikovány jako běžné smíšené soli již v mnohém, především pak svojí komplexní strukturou, spadají do oblasti koordinačních polymerů. O sloučeninách, které ve své struktuře nesou anionty SeO_3^{2-} a SeO_4^{2-} a neobsahují organické ligandy, je s ohledem na obsáhlost problematiky stručně pojednáno v rámci této kapitoly v podkapitole 5.3. *Anorganické polymerní materiály na bázi aniontů oxokyselin selenu*. Analogické polymerní struktury, doplněné však ještě ligandy organickými, jsou předmětem kapitoly 9.3. *Koordinační 2D a 3D polymery*.

Existují směsné anionty SeSO_3^{2-} , které lze připravit analogicky jako thiosířany, tj. reakcí elementárního selenu s alkalickým siřičitanem:



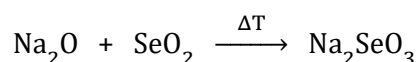
Reakce je rovnovážná a rovnováha byla studována v rozmezí teplot od 0 °C do 35 °C [174]. Podobně jako thiosířany $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ a sířany SO_4^{2-} jsou i SeSO_3^{2-} anionty tetraedrické. Izomerní SSeO_3^{2-} nevznikají reakcí síry se seleničitany, stejně jako SeSeO_3^{2-} nevznikají reakcí selenu se seleničitany. Soli s anionty SSeO_3^{2-} vznikají varem vodného roztoku příslušného seleničitanu se sírou, nejsou ale ve vodných roztocích stabilní a izomerují na odpovídající soli s anionty SeSO_3^{2-} . Rozkladem SeSO_3^{2-} v kyselém prostředí vzniká koloidní selen [72]:



5.1. Oxoanionty selenu v oxidačním stavu IV

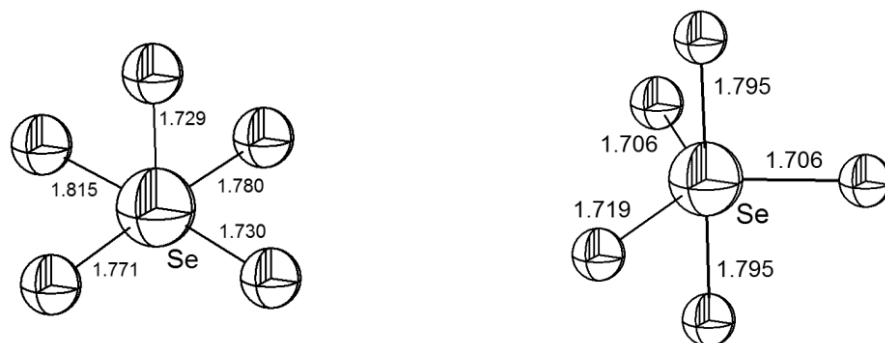
V souladu s očekáváním tvoří kyselina seleničitá (kap. 4.1. *Kyselina seleničitá*) dvě řady solí, neutrální soli obecného vzorce M_2SeO_3 a hydrogenseleničitany MHSeO_3 s anionty SeO_3^{2-} a HSeO_3^- . Popsány byly i diseleničitany, tedy soli s aniontem $\text{Se}_2\text{O}_5^{2-}$ o struktuře $(\text{O}_2\text{Se}-\text{O}-\text{SeO}_2)^{2-}$, který má symetrii C_{2v} a obsahuje nelineární můstky $\text{Se}-\text{O}-\text{Se}$. Struktura diseleničitanového aniontu $\text{Se}_2\text{O}_5^{2-}$ je tedy analogická struktuře disiřičitanů. Vedle těchto solí Se^{IV} byly však izolovány i mnohé další, jejichž složení ani struktura těmto jednoduchým aniontům odvozeným od kyseliny H_2SeO_3 neodpovídá a lze je považovat za anionty odvozené formálně od kyseliny tetrahydrogenseleničité a hexahydrogenseleničité

(tj. anionty SeO_5^{4-} a SeO_6^{6-} , viz níže). Hydrogenseleničitany je možné připravit reakcí stechiometrického množství kyseliny a příslušného hydroxidu. Neutrální soli lze rovněž připravit neutralizací anebo reakcí oxidu kovu a oxidu seleničitého za zvýšené teploty. Monokrystaly bezvodého seleničitanu sodného byly připraveny reakcí Na_2O s SeO_2 v zatavené skleněné trubici:



Ve struktuře bezvodého seleničitanu sodného se nacházejí dva krystalograficky odlišné kationty Na^+ , které se odlišují koordinačním číslem 6 a 7 [106]. Ve struktuře pentahydrátu seleničitanu sodného $\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ lze rovněž nalézt dva typy kationtů Na^+ [175]. První Na^+ má deformovaně trigonálně bipyramidální okolí, tři molekuly vody obsazují ekvatoriální pozice, axiální pozice jsou obsazeny kyslíkovými atomy z SeO_3^{2-} skupin. Druhý Na^+ zaujímá oktaedrickou koordinaci a je obklopen šesti molekulami vody. Trigonálně pyramidální anionty SeO_3^{2-} vystupují vůči dvěma Na^+ kationtům jako můstkové ligandy. Reakcí příslušných oxidů za vysokých tlaků s oxidem seleničitým byly připraveny sloučeniny o složení $\text{Li}_4(\text{SeO}_5)$, $\text{Na}_4(\text{SeO}_5)$ a $\text{Na}_6(\text{Se}_2\text{O}_9)$, resp. přesněji o složení $\text{Na}_{12}(\text{SeO}_4)_3(\text{SeO}_6)$ [105; 107]. Uvedené sloučeniny obsahují anionty SeO_5^{4-} a SeO_6^{6-} . Zatímco anion SeO_6^{6-} je oktaedrický (formálně se jedná o anion nepopsané kyseliny orthoselenové H_6SeO_6), v případě aniontu SeO_5^{4-} byly identifikovány dvě různé formy s odlišnou symetrií. V $\text{Li}_4(\text{SeO}_5)$ má anion SeO_5^{4-} trigonálně bipyramidální uspořádání, zatímco v $\text{Na}_4(\text{SeO}_5)$ má anion SeO_5^{4-} uspořádání čtvercově pyramidální (Obr. 24).

V případě seleničitanů kovů 2. skupiny periodického systému jsou nejvýznamnější poznatky spojeny s relativně nedávnými výzkumy. Většina těchto sloučenin byla připravena hydrotermálními metodami. V závislosti na volbě reakčních podmínek dochází ke vzniku sloučenin rozličného složení, vedle seleničitanů se tvoří i diseleničitany. Ve struktuře $\text{Ba}(\text{SeO}_3)$ vykazují kationty Ba^{2+} koordinační číslo 9 a pomocí propojení těchto kationtů s ionty SeO_3^{2-} dochází ke vzniku trojdimenzionální struktury [115]. Anionty SeO_3^{2-} vystupují ve struktuře $\text{Ba}(\text{SeO}_3)$ jednak jako bidentátní (chelatující), tak i jako monodentátní. Anion $\text{Se}_2\text{O}_5^{2-}$ vykazuje přibližně stejnou strukturu jak v $\text{Ba}(\text{Se}_2\text{O}_5)$, tak i v $\text{Ca}_2(\text{SeO}_3)(\text{Se}_2\text{O}_5)$. Na rozdíl od seleničitanu barnatého je ve struktuře diseleničitanu barnatého koordinační číslo kationtu Ba^{2+} o jednotku vyšší [115].



Obř. 24. Rozdílná struktura aniontu SeO_5^{4-} v $\text{Na}_4(\text{SeO}_5)$ a v $\text{Li}_4(\text{SeO}_5)$. Vlevo čtvercově pyramidální uspořádnání SeO_5^{4-} v $\text{Na}_4(\text{SeO}_5)$, vpravo trigonálně bipyramidální uspořádnání SeO_5^{4-} v $\text{Li}_4(\text{SeO}_5)$ dle [105].

Popsané a blíže zkoumané seleničitany kovů 3., 4. a 5. skupiny zahrnují především seleničitany a diseleničitany olova a bismutu [118-123], popsány byly diseleničitany hliníku, gallia a india [116], připraven a charakterizován byl i seleničitan cíničitý [118]. Zajímavou sloučeninou je necentrosymetrický $\text{In}_2(\text{Se}_2\text{O}_5)_3$, který vykazuje nelineární optické vlastnosti (Nonlinear Optical Properties – NLO). Podrobněji byly zkoumány i seleničitany Pb^{2+} a Bi^{3+} , protože v jejich případě nese jak kation, tak i anion volný, stereochemicky aktivní, elektronový pár.

Seleničitanů přechodných kovů je známo velké množství, což je opět ve velké míře důsledkem intenzivního studia sloučenin selenu v posledních dvou desetiletích. Některé z těchto sloučenin jsou uvedeny v Tab. V. Existují i směsné seleničitano-selenany, zajímavým příkladem je sloučenina $\text{Au}_2(\text{SeO}_3)_2(\text{SeO}_4)$, v níž se kation Au^{3+} nachází ve čtvercově planární koordinaci [148]. Zahříváním nad 370°C se oranžovo-žluté krystalky $\text{Au}_2(\text{SeO}_3)_2(\text{SeO}_4)$ rozkládají za vzniku elementárního zlata. Seleničitan palladnatý $\text{Pd}(\text{SeO}_3)$ byl připraven oxidací elementárního palladia kyselinou selenovou v zatavené skleněné trubici při 350°C [141]. Struktura sloučeniny je vrstevnatá, s kationty Pd^{2+} ve čtvercově planární koordinaci. Jednotlivé vrstvy jsou k sobě poutány pouze slabými interakcemi mezi atomy Se^{IV} . Poměrně vysokou pozornost si v posledních letech získaly seleničitany (a též telluričitany) rtuti a kadmia [152-159]. V případě seleničitanu rtuťného byly připraveny a strukturně charakterizovány tři modifikace – α , β , γ - Hg_2SeO_3 [156]. V jejich struktuře jsou lineární kationty Hg_2^{2+} spojeny seleničitanovými anionty. V krystalové struktuře všech tří modifikací se podél těchto linií vytvářejí kanálky, do jejichž prostoru jsou orientovány volné elektronové páry Se^{IV} . Jsou známy i struktury dvou

modifikací seleničitanu rtuťnatého, konkrétně β a γ -Hg(SeO₃) [155]. V jejich struktuře lze nalézt kation obklopený sedmi atomy kyslíku, vzniklé polyedrické jednotky {HgO₇} jsou vzájemně propojeny seleničitanovými anionty. Mezi strukturálními modifikacemi β a γ nebyla pozorována vzájemná transformace způsobená změnou teploty, nad 400 °C tyto fáze přecházejí na Hg₃SeO₆, který se při vyšších teplotách rozkládá [155]. Zajímavým případem sloučeniny obsahující seleničitanové anionty i rtuťnaté kationty je sloučenina se smíšenou valencí (HSeO₃)₃HgSe, v jejíž struktuře se nacházejí kationty [Hg₃Se] [155]. Neobvyklé oktaedrické uspořádání v okolí kationtů Ag⁺ a Hg²⁺ lze nalézt ve sloučenině Ag₂Hg(SeO₃)₂ [159].

Vzhledem k významu síranů kovů vzácných zemin pro separaci těchto kovů není překvapivé, že nemalá pozornost byla věnována i ostatním sloučeninám těchto prvků, včetně seleničitanů a selenanů. Byla připravena především řada seleničitanů obecného složení M₂SeO₃ (Tab. V). Strukturálně charakterizován byl pouze jediný jednoduchý hydrogenseleničitan o složení MHSeO₃, konkrétně Sc(HSeO₃)₃ [126], další hydrogenseleničitany jsou směsné. V trojrozměrné struktuře Sc(HSeO₃)₃ jsou přítomné oktaedricky koordinované kationty Sc³⁺ vytvářející strukturální jednotky {ScO₆}. Dva krystalograficky odlišné ionty Nd³⁺ lze nalézt ve struktuře Nd₂(Se₂O₅)₃(H₂SeO₃)·2H₂O [165]. V obou případech je ion Nd³⁺ obklopen devíti donorními atomy kyslíku, zatímco v prvním případě se v okolí iontu Nd³⁺ nachází sedm Se₂O₅²⁻ aniontů, z nichž dva vystupující jako chelatující, v případě druhého iontu Nd³⁺ se v jeho koordinační sféře mimo dvou chelatujících a dvou jednovazných ligandů Se₂O₅²⁻ nachází ještě dvě molekuly vody a jedna molekula H₂SeO₃. Ve struktuře Pr(Se₂O₅)(HSeO₃)(H₂SeO₃) je vazebná situace poněkud odlišná, prostřednictvím aniontů HSeO₃⁻ a Se₂O₅²⁻ jsou kationty Pr³⁺ spojeny do dvojitých řetězců, které jsou vzájemně spojeny prostřednictvím molekul H₂SeO₃ díky vodíkovým můstkům [163]. Koordinační číslo kationtů Pr³⁺ dosahuje hodnoty 9, tedy hodnoty stejné, jako v případě již uvedených kationtů Nd³⁺. Na rozdíl od neodymitých kationtů, na něž se ve struktuře Nd₂(Se₂O₅)₃(H₂SeO₃)·2H₂O vázaly anionty Se₂O₅²⁻ i jako chelatující, v případě struktury Pr(Se₂O₅)(HSeO₃)(H₂SeO₃) jsou všechny ligandy vystupující vůči kationtům Pr³⁺ monodentátní. Jako chelatující vystupují anionty Se₂O₅²⁻ i ve sloučenině Y(Se₂O₅)(NO₃)·3H₂O, která je tvořena vrstvami, mezi nimiž jsou interakce zprostředkovávány prostřednictvím vodíkových můstků mezi molekulami vody a dusičnanovými anionty [176].

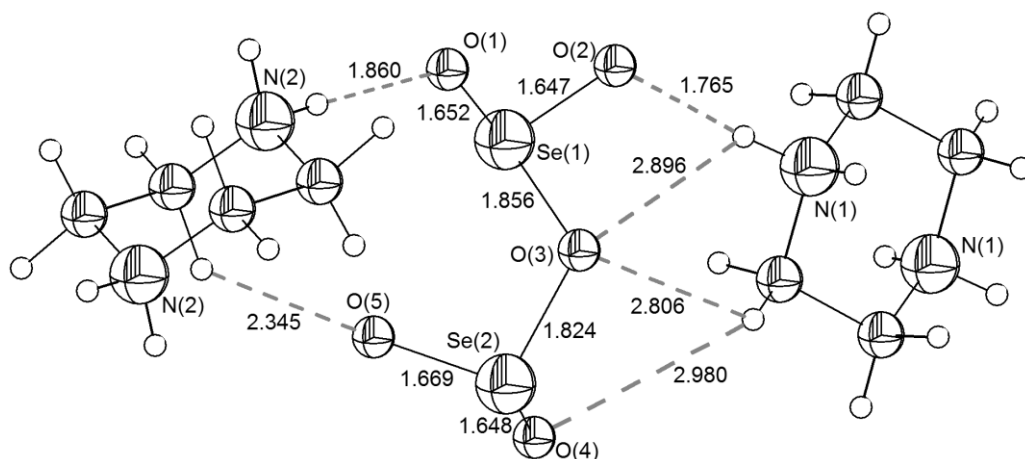
Bezvodé seleničitany kovů vzácných zemin M_2SeO_3 je možné připravit buď reakcí příslušných binárních oxidů v tavenině halogenidu alkalického kovu anebo rozkladem příslušných selenanů v tavenině fluoridu lithného [127; 129; 166; 168]. Seleničitany kovů vzácných zemin s menšími poloměry (Tb – Lu) krystalují v triklinické krystalové soustavě a jsou pro ně typické dva krystalograficky neekvivalentní kationty M^{3+} s koordinačními čísly 6 a 7. Bezvodé seleničitany lathanitých kationtů s větším poloměrem (Pr, Nd) vykazují podobnou strukturu, jaká byla pozorována i v případě $La_2(SeO_3)_3$ a $Ce_2(SeO_3)_3$ [127; 129]. V případě seleničitanu samaritého $Sm_2(SeO_3)_3$ je krystalová struktura spíše bližší strukturám těžších lanthanoidů (Tb – Lu) [166]. Naproti tomu, vzhledem k poloměru Sc^{3+} , je koordinační okolí kationtu v $Sc_2(SeO_3)_3$ oktaedrické [125]. Vedle již uvedeného seleničitanu ceritého $Ce_2(SeO_3)_3$ byl popsán i seleničitan ceričitý $Ce(SeO_3)_2$, v němž je kation Ce^{4+} obklopen osmi kyslíkovými atomy ze sedmi SeO_3^{2-} skupin, tj. šest z aniontů vystupuje jako jednovazný a jeden jako chelatující [162].

Reakcí oxidu seleničitého s příslušnými oxidy lanthanoidů lze rovněž získat sloučeniny o složení M_2SeO_5 , které mohou odpovídat směsným oxid-seleničitanům $M_2(SeO_3)O_2$. Tyto sloučeniny je možné též zaznamenat jako meziprodukty při rozkladu seleničitanů [177-179]. Izolována byla i sloučenina o složení $Tb_2O(SeO_3)_2$ [127; 170]. Tento bezbarvý oxid-seleničitan byl izolován z reakční směsi obsahující jednotlivé komponenty Tb_4O_7 , Tb a SeO_2 v molárním poměru 3 : 2 : 14, zahříváné v evakuované nádobě po dobu několika dní při 850 °C. Kationty Tb^{3+} jsou obklopeny osmi atomy kyslíku ve čtvercově antiprizmatickém uspořádání. Šest z těchto atomů kyslíku přísluší šesti různým SeO_3^{2-} skupinám, zbývající dva jsou pak kyslíky, které nejsou vázány na atom Se^{IV} a v okolí každého z těchto samostatných atomů kyslíku se ve vrcholech tetraedru nachází čtyři atomy kationty Tb^{3+} a vytváří tak uskupení $\{OTb_4\}$. Jednotky $\{OTb_4\}$ vytvářejí vzájemným sdílením vrcholů nekonečné řetězce [170].

S organickými sloučeninami bazické povahy byla připravena a strukturně charakterizována řada solí, v nichž je náboj protonizované organické molekuly kompenzován aniontem SeO_3^{2-} nebo aniontem $HSeO_3^-$. Ve struktuře těchto solí si anionty SeO_3^{2-} a $HSeO_3^-$ zachovávají obvyklou symetrii a v různé míře se v nich uplatňují nevazebné interakce (typicky vodíkové můstky, např. v rámci uskupení N–H···O–Se). Podobně, jako anorganické soli, i organické soli často krystalují ve formě hydrátů. Obvykle se jedná o báze dusíkaté, které snadno akceptují proton, resp. protony, z molekuly H_2SeO_3 . Strukturně charakterizována byla sloučenina $[C_6H_{15}N_4O_2]^+[HSeO_3]^- \cdot 0,15H_2O$, v níž je protonizovanou bází L-arginin [180].

Připraveny a strukturně charakterizovány byly i soli dalších aminokyselin, fenylalaninu, glycinu a tryptofanu o složení $[\text{C}_9\text{H}_{12}\text{NO}_2]^+[\text{HSeO}_3]^- \cdot \text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2$, $[\text{H}_3\text{NCH}_2\text{COOH}]^+[\text{HSeO}_3]^- \cdot (\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-)$ a $[\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2]^+[\text{HSeO}_3]^-$ [181-183]. Strukturně byly charakterizovány i některé další soli s různými organickými dusíkatými bázemi, např. $[\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_4\text{O}]^+[\text{HSeO}_3]^-$ [184], $2[\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}]^+[\text{SeO}_3]^{2-} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [185], $2[\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}]^+[\text{SeO}_3]^{2-}$ a $2[\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}]^+[\text{SeO}_3]^{2-} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ [186], $[\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_3]^+[\text{HSeO}_3]^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ [187], $[\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_3\text{O}]^+[\text{HSeO}_3]^-$ [188], $[\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{N}_4]^+[\text{HSeO}_3]^- \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [189] a $[\text{C}_3\text{H}_{12}\text{N}_2]^{2+}[\text{SeO}_3]^{2-} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [190]. Známá je i struktura hydrogenseleničitanu triethanolamonného $[(\text{OHCH}_2\text{CH}_2)_3\text{NH}]^+[\text{HSeO}_3]^-$, v jehož struktuře se neuplatňují interakce seleničitanového aniontu s NH skupinami, ale v plné míře se uplatňují interakce se skupinami OH, tj. $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}-\text{Se}$ [191]. V rámci studia spektrálních a termických vlastností byly krystalizací z vodných roztoků připraveny a strukturně charakterizovány seleničitany s bifunkčními aminy, konkrétně s 1,2-ethylendiaminem, 1,3-propylendiaminem a 1,4-butylendiaminem o složení $[\text{H}_3\text{NCH}_2\text{NH}_3]^{2+}[\text{SeO}_3]^{2-}$ a $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_3]^{2+}[\text{SeO}_3]^{2-} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (kde $n = 3$ a 4) [192]. Připravena byla i sůl piperazinia $[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2]^{2+}[\text{SeO}_3]^{2-} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a N,N'-dimethylpiperazinia $[\text{CH}_3\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{NHCH}_3]^{2+}2[\text{HSeO}_3]^-$ [193; 194]. Izolovány a strukturně charakterizovány byly i kvartérní amonné soli o složení $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]^+[\text{HSeO}_3]^-$ a $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)(\text{CH}_3)_3\text{N}]^+[\text{HSeO}_3]^- \cdot (\text{H}_2\text{SeO}_3)$ [195; 196].

Diseleničitanový anion $\text{Se}_2\text{O}_5^{2-}$ se ve struktuře s organickými kationty vyskytuje spíše výjimečně. Popsána byla struktura s 1,3-dimethylimidazoliem jako kationtem o složení $2[\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_2]^+[\text{Se}_2\text{O}_5]^{2-}$ a dále s piperaziniem o složení $[\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2]^{2+}[\text{Se}_2\text{O}_5]^{2-}$ (Obr. 25) [193; 197].



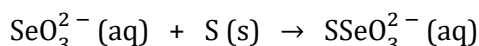
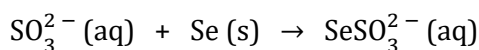
Obr. 25. Struktura diseleničitanu piperazinia o složení $[\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2]^{2+}[\text{Se}_2\text{O}_5]^{2-}$ s vyznačením vybraných vodíkových interakcí [193].

5.2. Oxoanionty selenu v oxidačním stavu VI

Ve srovnání se širokou škálou seleničitanů je strukturně charakterizovaných selenanů podstatně méně. Ze selenanů alkalických kovů jsou nejlépe prozkoumány sloučeniny typu $M(\text{HSeO}_4)$ a $M_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$, u nichž lze konstatovat, že v hlavních rysech odpovídají příslušným síranům [104] a vzhledem ke značné podobnosti s nimi tvoří i selenany řadu kamenců. Mimo selenanů uvedených složení byly popsány např. $\text{K}(\text{HSeO}_4)(\text{H}_2\text{SeO}_4)$, $\text{Cs}(\text{HSeO}_4)(\text{H}_2\text{SeO}_4)$, v nichž molekula kyseliny selenové vystupuje jako ligand doplňující koordinační sféru kationtu kovu [111]. Vedle běžných aniontů byla prokázána např. existence složitějšího aniontu $[\text{H}(\text{HSeO}_4)_2]^-$ ve sloučenině $\text{Na}_3[\text{H}(\text{HSeO}_4)_2](\text{HSeO}_4)_2$ [108]. Strukturní analýzou a vibrační spektroskopii byly charakterizovány sloučeniny o složení $\text{Na}_5\text{H}_3(\text{SeO}_4)_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ či $\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, v poslední uvedené sloučenině vystupuje jak Se^{IV} i Se^{VI} [109; 110]. V případě selenanů kovů nepřechodných kovů byl popsán a strukturně charakterizován selenan thallný $\text{Tl}_2(\text{SeO}_4)$ a směsný selenan-seleničitan bismutitý $\text{Bi}_2(\text{SeO}_3)_2(\text{SeO}_4)$ [117; 123]. Ze selenanů přechodných kovů, resp. kovů vzácných zemin, byl strukturně charakterizován $\text{Sc}_2(\text{SeO}_4)_3$ a hydrogenselenan $\text{La}(\text{HSeO}_4)_3$ [124; 130]. Dalšími selenany, resp. hydrogenselenany, přechodných kovů se známou krystalovou strukturou jsou, včetně směsných a podvojných solí, $\text{Mn}(\text{HSeO}_4)_2$ [136], $\text{Fe}_2(\text{SeO}_4)_3$ [137], $\text{RbFe}(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_4)$ [138], $\text{Pd}(\text{SeO}_4)$ [141], $\text{Na}_2\text{Pd}(\text{SeO}_4)_2$ [142], $\text{Cu}_3(\text{SeO}_4)(\text{OH})_4$ [144], $\text{Zn}(\text{HSeO}_4)_2$ [136], $\text{Cd}(\text{SeO}_3)_2(\text{SeO}_4)$ [153], HgSeO_4 [160] a $\text{HgSeO}_4 \cdot \text{HgO}$ [160]. Strukturně charakterizován byl též směsný selenan rubidno-zlatitý $\text{RbAu}(\text{SeO}_4)_2$ [149]. Tuto sloučeninu, která tvoří žluté krystaly, se podařilo připravit reakcí elementárního zlata s uhličitanem rubidným Rb_2CO_3 a s koncentrovanou kyselinou selenovou. Struktura je tvořena čtvercově planárními jednotkami $\{\text{Au}^{3+}\text{O}_4\}$, přičemž každý z kyslíků koordinující se na Au^{3+} přísluší jiné SeO_4^{2-} skupině. Náboj záporně nabitých řetězců je kompenzován kationty Rb^+ , které zároveň zprostředkovávají spojení jednotlivých řetězců. Na kation Rb^+ se koordinuje osm aniontů SeO_4^{2-} , přičemž dvě skupiny se koordinují jako chelatační a zbývajících šest je jednovazných. Výsledné koordinační číslo Rb^+ je 10. Žluto-oranžové krystalky podvojných soli $\text{Au}_2(\text{SeO}_3)_2(\text{SeO}_4)$ se tvoří reakcí kyseliny selenové a elementárního zlata [148]. Podrobnosti o této sloučenině byly diskutovány v předchozí podkapitole. Bezbarvé krystaly $\text{CdSeO}_4 \cdot 2\text{HgO}$ byly připraveny reakcí oxidu rtuťnatého a selenanu kademnatého [151]. Krystalová struktura je tvořena řetězcí $(-\text{O}-\text{Hg}-\text{O}-)$, přičemž strukturní jednotky $\{\text{HgO}_2\}$ jsou lineární, anionty SeO_4^{2-} v souladu s očekáváním tetraedrické a uskupení $\{\text{CdO}_6\}$ deformovaně oktaedrické. Podobné jednotky $\{\text{HgO}_2\}$ jsou přítomny i ve struktuře

$\text{HgSeO}_4 \cdot 2\text{HgO}$ [160]. Publikována byla i struktura některých selenanů s kationty lanthanoidů, včetně směsných solí, např. $\text{Ce}(\text{SeO}_4)_2$ [161], $\text{Nd}(\text{HSeO}_4)(\text{Se}_2\text{O}_7)$ [164], $\text{Eu}(\text{HSeO}_4)(\text{SeO}_4)$ [167], $\text{Gd}(\text{HSeO}_4)(\text{SeO}_4)$ [130] a $\text{Yb}_2(\text{SeO}_4)_3$ [169].

Známy jsou rovněž i izomerní selenosíraný $\text{M}_2^{\text{I}}\text{SO}_3\text{Se}$ a thioselenany $\text{M}_2^{\text{I}}\text{SeO}_3\text{S}$, které se připravují obvyklými metodami, tj.:

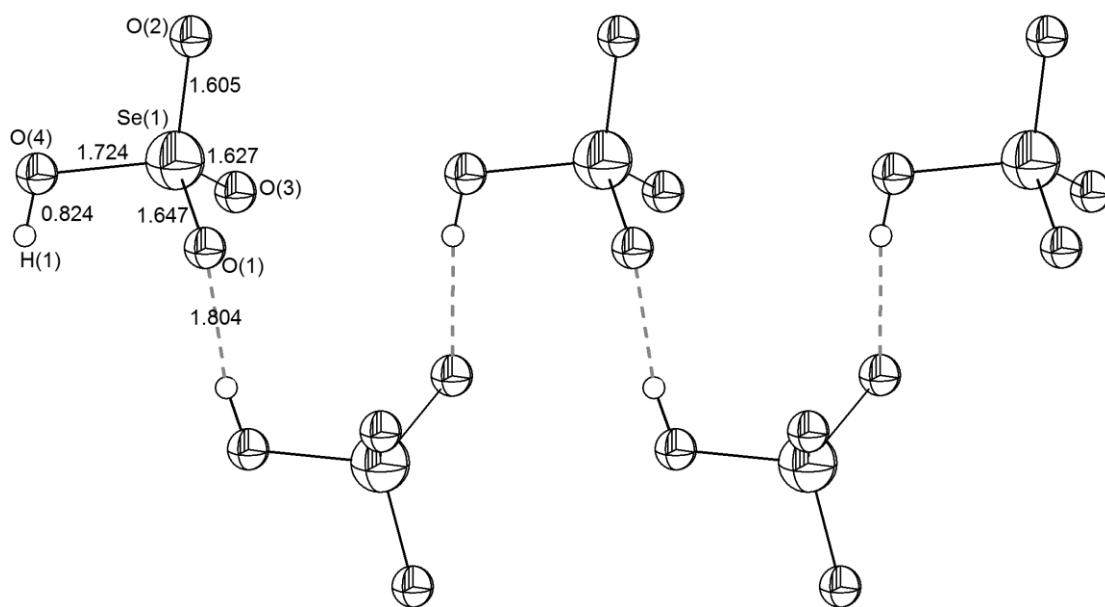


Byly připraveny bezbarvé nebo žlutozelené krystalické selenopolythionany $\text{M}_2\text{Se}_x\text{S}_y\text{O}_6$ ($x = 1, 2$; $y = 2, 4$). Rentgenovou strukturní analýzou bylo zjištěno, že ve struktuře těchto sloučenin lze nalézt nerozvětvené řetězce podobné polythionanům. V těchto řetězcích se selen vyskytuje v oxidačním stavu II a neváže se na atom kyslíku, ale tvoří vazbu s atomy síry [198-200]. Podrobnější pojednání o těchto sloučeninách je proto mimo rámec předkládané práce.

Při studiu stability roztoku oxidu selenového v nitromethanu (viz kap. 2.2. *Oxid selenový*) byl za normální teploty jako hlavní produkt nežádoucích reakcí oxidu selenového s rozpouštědlem izolován $\text{Se}_3\text{O}_7 \cdot \text{CH}_3\text{NO}_2$, za nižší teploty pak Se_2O_5 (viz kap. 2.3. *Oxidy se smíšenou valencí*). Vedle těchto produktů byly jako minoritní produkty identifikovány i některé soli nitrosylu s oxoanionty Se^{VI} , konkrétně triselenan nitrosylu $(\text{NO})_2\text{Se}_3\text{O}_{10}$, hydrogendiselenan nitrosylu NOHSe_2O_7 , hydrogenselenan nitrosylu NOHSeO_4 a rovněž sůl o složení NOHSe_2O_6 , obsahující jak Se^{VI} , tak i Se^{IV} [47]. Podobně byl v reakčním systému pyridin-N-oxid hydrochloridu s oxidem selenovým vedle dalších produktů izolován diselenan nitrosylu $(\text{NO})_2\text{Se}_2\text{O}_7$ a v reakčním systému pyridin-N-oxidu s oxidem selenovým mimo jiné i diselenan amonný $(\text{NH}_4)_2\text{Se}_2\text{O}_7$ [64].

Existuje řada selenanů, v nichž v roli kationtu zastupují protonizované organické molekuly. V krystalografické databázi CCDC (Cambridge Crystallographic Data Centre) lze těchto struktur nalézt téměř na sedm desítek. V těchto sloučeninách si anionty HSeO_4^- a SeO_4^{2-} zachovávají svoji obvyklou symetrii a v souladu s očekáváním se účastní vytváření vodíkových můstků, které strukturu sloučenin stabilizují. V následujícím textu bude stručně pojednáno pouze o několika vybraných sloučeninách.

Ve struktuře $[\text{O}_2\text{N}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NH})\text{NH}_2]^+[\text{HSeO}_4]^-$ se hydrogenselenanový anion prostřednictvím vodíkových můstků váže na endocyklickou NH skupinu a exocyklickou NH_2 skupinu 2-amino-5-nitropyridinia [201]. Jednotlivé HSeO_4^- anionty jsou navíc vzájemně spojeny v řetězce prostřednictvím velmi krátké vodíkové vazby (ve struktuře existují dva odlišné typy řetězců, v nichž se uplatňují vodíkové můstky o délce 1,730 Å, resp. 1,747 Å), což vede ke vzniku trojdimenzionální struktury, hustě protkané vodíkovými můstky. Na rozdíl od předchozí sloučeniny jsou ve struktuře hydrogenselenanu 2-amino-3-nitropyridinia anionty HSeO_4^- spojeny vodíkovými vazbami v jednoduché přímé řetězce jediného typu s pravidelně alternujícími délkami 1,755 Å a 1,796 Å [202]. Samozřejmě i v této struktuře se uplatňují N-H...O interakce, jejichž možný výčet je navíc rozšířen i o jednu intermolekulární interakci, s ohledem na sousedící exocyklické NH_2 a NO_2 skupiny. Ještě kratší vodíkové můstky (1,719 Å) a podobné řetězení aniontů HSeO_4^- lze nalézt ve struktuře hydrogenselenanu guanidinia $[(\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{NH}_2]^+[\text{HSeO}_4]^-$ [203; 204].

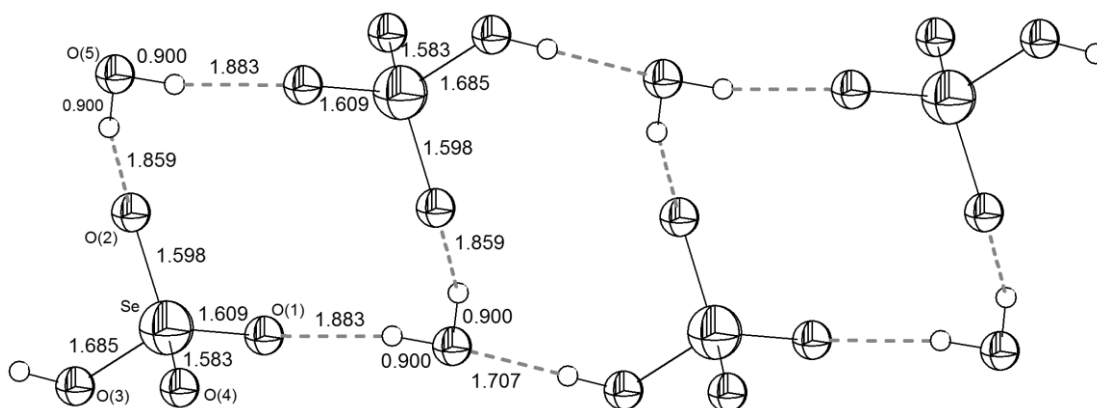


Obr. 26. "Zig-zag" řetězce tvořené anionty HSeO_4^- ve struktuře hydrogenselenanu 2-amino-5-chloropyridinia $[\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2\text{Cl}]^{2+}[\text{SeO}_4]^{2-}$ [205].

Ve struktuře sloučeniny $[\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2\text{Cl}]^{2+}[\text{SeO}_4]^{2-}$ se nacházejí "zig-zag" řetězce tvořené anionty HSeO_4^- , v nichž se uplatňují vodíkové můstky o délce 1,804 Å (Obr. 26), ve struktuře se uplatňuje i řada dalších interakcí, především pak mezi terminálními kyslíky HSeO_4^- a NH_2 skupinami 2-amino-5-chloropyridinia [205]. Je zřejmé, že pouhá záměna funkční skupiny Cl za NO_2 skupinu (srovnej dříve popsany případ s kationtem 2-amino-5-nitropyridinia) vede k diametrálně odlišnému uspořádání záporně nabitých řetězců. To na straně druhé

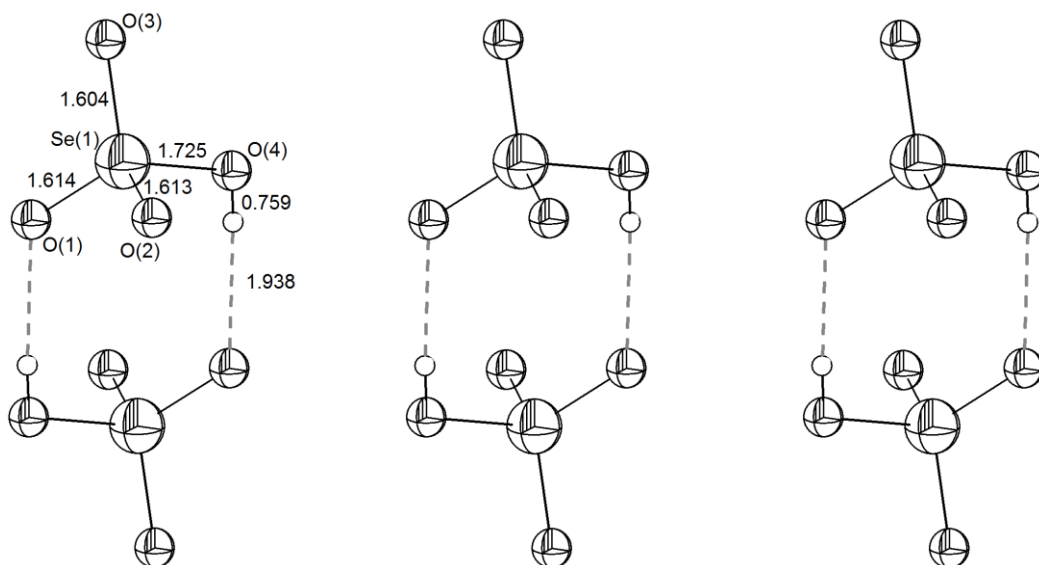
poukazuje na vysokou flexibilitu HSeO_4^- aniontů při zaujímání pozic k optimální kompenzaci kladně nabitých stavebních jednotek a vzniku stabilních krystalových struktur. Logickým důsledkem této skutečnosti je následně i relativně rozsáhlý soubor strukturně charakterizovaných sloučenin, v nichž vystupují HSeO_4^- anionty.

K tvorbě řetězců dochází i v případě, jsou-li kationty ve struktuře poměrně objemné, jako je tomu např. v případě hydrogenselenanu 4-benzylpyridinia $[\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}]^+[\text{HSeO}_4]^-$, byť tato skutečnost vede ke zjevnému prodloužení vodíkových můstků (1,887 Å) [206]. Poměrně neobvyklé vzájemné uspořádání aniontů HSeO_4^- lze nalézt ve struktuře hydrátu hydrogenselenanu N,N,N-trimethylglycinia o složení $[\text{C}_5\text{H}_{12}\text{NO}_2]^+[\text{HSeO}_4]^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ [207]. V této struktuře jsou dva anionty HSeO_4^- vzájemně spojeny dvěma molekulami vody ve smyslu $\cdots\text{HO}(\text{O})\text{Se}(\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}-\text{H}\cdots\text{O})_2\text{Se}(\text{O})\text{OH}\cdots$. Podobnou situaci lze nalézt i ve struktuře hydrogenselenanu fenantridinia $[\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}]^+[\text{HSeO}_4]^- \cdot \text{H}_2\text{O}$, v jehož struktuře dochází k tvorbě nekonečných dvojitého řetězců (Obr. 27) [208]. Naopak žádnou interakci a tudíž vzájemně zcela izolované anionty HSeO_4^- lze nalézt ve struktuře betainu se solvatující molekulou ve formě zwitteriontu $[\text{HOOCCH}_2(\text{CH}_3)_3\text{N}]^+[\text{HSeO}_4]^- \cdot (\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$ [209].



Obr. 27. Interakce aniontů HSeO_4^- s molekulami vody ve struktuře hydrogenselenanu fenantridinia $[\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}]^+[\text{HSeO}_4]^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ [208].

Ve struktuře hydrogenselenanu tetramethylammonného $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[\text{HSeO}_4]^-$ tvoří dva HSeO_4^- anionty dimerní uskupení díky vodíkovým můstkům. Prostřednictvím elektrostatických interakcí působících mezi těmito dimery vzniká nekonečný dvojitého řetězec (Obr. 28) [210]. Vzdálenost mezi atomy kyslíku v sousedících dimerních jednotkách činí 3,295 Å.

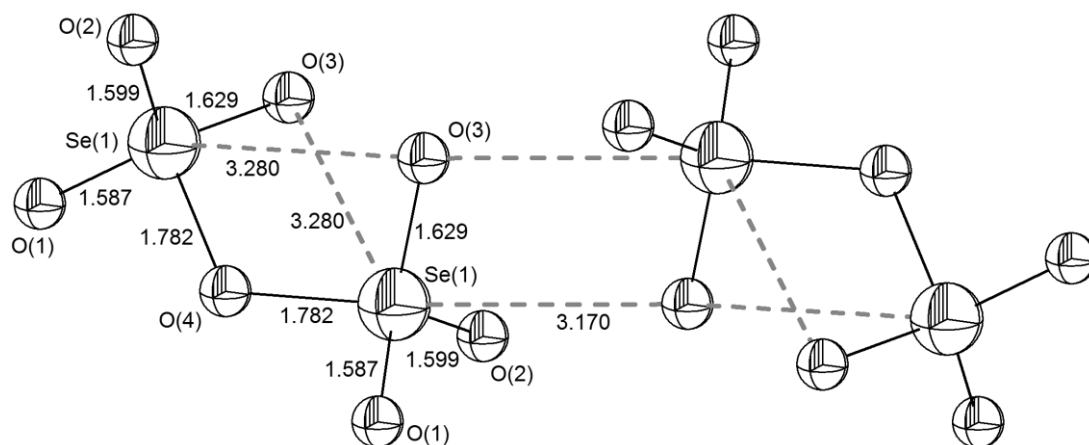


Obr. 28. Tvorba dimerních útvarů $(\text{HSeO}_4^-)_2$ a jejich vzájemné uspořádání ve struktuře hydrogenselenanu tetramethylammonného $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[\text{HSeO}_4]^-$ [210].

Při studiu reakce pyridin-N-oxid hydrochloridu s oxidem selenovým byl vedle jiných reakčních produktů (viz výše) izolován i hydrogenselenan pyridinia $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}]^+[\text{HSeO}_4]^-$ [64]. Ve struktuře této soli lze nalézt "zig-zag" řetězce aniontů HSeO_4^- , podobně jako ve struktuře hydrogenselenanu 2-amino-5-chloropyridinia $[\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2\text{Cl}]^{2+}[\text{SeO}_4]^{2-}$ [205]. Vodíkové můstky mezi HSeO_4^- anionty jsou delší ve struktuře $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}]^+[\text{HSeO}_4]^-$ (1,938 Å oproti 1,804 Å).

V trojrozměrné struktuře selenanu tetraethylamonného $2[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]^+[\text{SeO}_4]^{2-} \cdot \text{C}_3\text{HC}\equiv\text{N}$ jsou přítomné solvatační molekuly acetonitrilu [195]. Jednotlivé anionty SeO_4^{2-} jsou navzájem izolované, struktura je stabilizována četnými vodíkovými můstky. Poměrně slabé vodíkové můstky a izolované ionty lze nalézt i ve struktuře selenanu tetramethylamonného $2[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[\text{SeO}_4]^{2-}$, v níž anionty vykazují značný stupeň neuspořádanosti [211]. Zajímavé srovnání nabízí struktury bezvodého selenanu bis(anilinia) a jeho dihydrátu $2[\text{C}_6\text{H}_8\text{N}]^+[\text{SeO}_4]^{2-}$ a $2[\text{C}_6\text{H}_8\text{N}]^+[\text{SeO}_4]^{2-} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. V případě bezvodé soli lze opět pozorovat existenci izolovaných aniontů SeO_4^{2-} , ve struktuře se nacházejí dvojvrstvy tvořené kationty anilinia s funkčními protonizovanými $^+\text{NH}_3$ skupinami orientovanými vně dvojvrstvy. Mezi dvěma takovými kladně nabitými dvojvrstvami se nachází vrstva tvořená anionty SeO_4^{2-} , které jsou oboustranně vázány vodíkovými vazbami (jejich délka činí 1,87 – 2,71 Å). V případě dihydrátu $2[\text{C}_6\text{H}_8\text{N}]^+[\text{SeO}_4]^{2-}$ jsou jednotlivé SeO_4^{2-} anionty spojeny vodíkovými můstky prostřednictvím molekul vody (o délce 1,939 a 2,137 Å) a kationty anilinia tvoří jednoduchou vrstvu, v níž se pravidelně střídá orientace protonizovaných funkčních skupin

nad a pod rovinu. Díky vhodnějšímu uspořádání jsou obecně kratší i vodíkové můstky N-H...O (jejich délka činí 1,91 – 2,01 Å) [212]. Izolované SeO_4^{2-} anionty lze pozorovat i v dalších strukturách, např. s benzimidazolem $2[\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2]^+[\text{SeO}_4]^{2-}$ a též s jeho deriváty, přičemž případná solvatační molekula methanolu není díky jediné OH skupině schopna zprostředkovat propojení aniontů stejně, jako by to umožnila molekula vody [213]. Ve struktuře $2[\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}]^+[\text{SeO}_4]^{2-}$ jsou sice anionty SeO_4^{2-} také navzájem izolované, přítomnost $-\text{NH}_3^+$ skupin 2-methylanilina ale zajišťuje vznik trojrozměrné struktury provázané značným množstvím vodíkových vazeb [214]. Uvedené spojení jednotlivých SeO_4^{2-} aniontů prostřednictvím molekuly vody lze nalézt např. i v dalších hydrátech selenanů: $2[\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}]^+[\text{SeO}_4]^{2-}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $2[\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3]^+[\text{SeO}_4]^{2-}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{C}_6\text{H}_{22}\text{N}_4]^{4+}2[\text{SeO}_4]^{2-}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $2[\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_3]^+[\text{SeO}_4]^{2-}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $[\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2]^{2+}[\text{SeO}_4]^{2-}\cdot\text{H}_2\text{O}$ a $[\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2]^{2+}[\text{SeO}_4]^{2-}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $2[\text{C}_5\text{H}_{12}\text{NO}_2]^+[\text{SeO}_4]^{2-}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $2[\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}_2]^+[\text{SeO}_4]^{2-}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $4[\text{C}_3\text{H}_7\text{N}_6]^+2[\text{SeO}_4]^{2-}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $2[\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_3\text{S}]^+[\text{SeO}_4]^{2-}\cdot\text{H}_2\text{O}$ [215-223]. Ve struktuře $2[\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_5]^+[\text{SeO}_4]^{2-}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ jsou dva anionty SeO_4^{2-} vzájemně spojeny dvěma molekulami vody ve smyslu $\cdots\text{O}_2\text{Se}(\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}-\text{H}\cdots\text{O})_2\text{SeO}_2\cdots$ (podobná situace byla popsána i v případě HSeO_4^-) [224]. Neobvykle malou vzdálenost $\text{O}_3\text{Se}-\text{O}\cdots\text{O}-\text{SeO}_3$ mezi dvěma anionty SeO_4^{2-} , která činí pouhých 2,812 Å, lze nalézt ve sloučenině o složení $[\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_3]^{2+}[\text{SeO}_4]^{2-}$ [225].



Obr. 29. Struktura diselenanového aniontu $\text{Se}_2\text{O}_7^{2-}$ ve struktuře $2[\text{C}_5\text{H}_5\text{NOH}]^+[\text{Se}_2\text{O}_7]^{2-}$ s vyznačením intra- i intermolekulárních interakcí $\text{Se}\cdots\text{O}$ [64].

Při studiu reakce pyridin-N-oxidu s oxidem selenovým byl mezi minoritními reakčními produkty identifikován diselenan pyridinium-N-oxidu $2[\text{C}_5\text{H}_5\text{NOH}]^+[\text{Se}_2\text{O}_7]^{2-}$ [64]. Jednotlivé anionty $\text{Se}_2\text{O}_7^{2-}$ tvoří prostřednictvím intermolekulárních $\text{Se}\cdots\text{O}$ interakcí (3,170 Å) nekonečné "zig-zag" řetězce. V rámci aniontů $\text{Se}_2\text{O}_7^{2-}$ se uplatňují i slabé

intramolekulární interakce (3,280 Å). Okolí atomů Se^{VI} je deformovaně tetraedrické, především vlivem zmíněných $\text{Se}\cdots\text{O}$ interakcí (Obr. 29).

Obecně platí, že ve struktuře hydrogenselenanů se obvykle mezi jednotlivými anionty HSeO_4^- uplatňují poměrně silné vodíkové můstky, díky nimž dochází k tvorbě nekonečných řetězců. Naproti tomu se ve struktuře selenanů nacházejí izolované anionty SeO_4^{2-} , mezi nimiž obvykle nedochází k vzájemným interakcím. Odlišná situace nastává, jsou-li ve struktuře přítomny molekuly vody, které obsazují pozice mezi izolovanými SeO_4^{2-} anionty, což má za následek vznik nekonečného řetězce s motivem $\cdots\text{O}-\text{SeO}_2-\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}-\text{SeO}_2-\text{O}\cdots$.

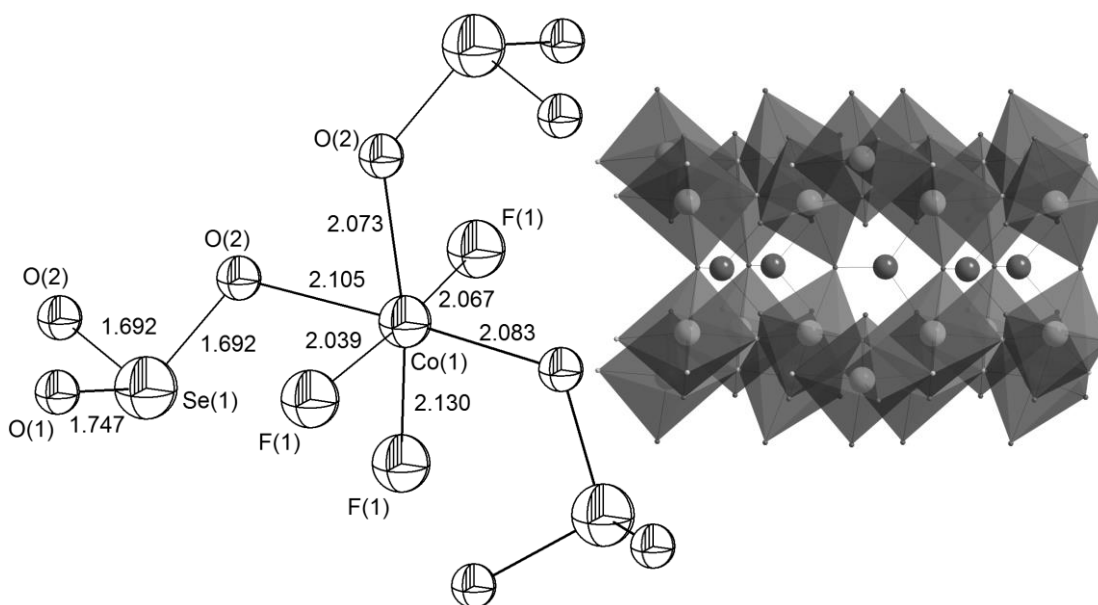
5.3. Anorganické polymerní materiály na bázi aniontů oxokyselin selenu

Existuje široká řada strukturně charakterizovaných seleničitanů, např. $\text{NaLa}(\text{SeO}_3)_2$ a $\text{NaY}(\text{SeO}_3)_2$ [226], sloučeniny typu $\text{M}_2\text{Cu}(\text{SeO}_3)_2$ kde $\text{M} = \text{La} - \text{Tb}$ [227; 228] nebo $\text{Li}_3\text{Lu}_5(\text{SeO}_3)_9$ [229]. V případě sloučenin typu $\text{M}_2\text{Cu}(\text{SeO}_3)_2$ mají kationty M^{3+} koordinační číslo 10 a interakce s SeO_3^{2-} skupinami vede ke vzniku trojdimenzionální struktury, jejíž zápornou nábojovou bilanci kompenzují kationty Na^+ . Podobně i základem struktury $\text{NaY}(\text{SeO}_3)_2$ je 3D síť, ale s ohledem na menší iontový poloměr Y^{3+} je koordinační číslo centrálního atomu sníženo na 7. V případě sloučeniny $\text{NaLa}(\text{SeO}_3)_2$ je koordinačního čísla 10 dosaženo díky částečnému zapojení SeO_3^{2-} skupin jako chelatujících ligandů.

Využití taveniny halogenidů alkalických kovů pro růst krystalů seleničitanů kovů vzácných zemin vedlo v některých případech ke vzniku neočekávaných produktů. Např. reakcí SeO_2 s Tb_4O_7 a Tb v tavenině TbCl_3 byl připraven $\text{Tb}_3\text{O}_2\text{Cl}(\text{SeO}_3)_2$ [230]. Podobně byly připraveny i $\text{Tb}_5\text{O}_4\text{Cl}_3(\text{SeO}_3)_2$, $\text{Gd}_5\text{O}_4\text{Br}_3(\text{SeO}_3)_3$, $\text{Sm}_9\text{O}_8\text{Cl}_3(\text{SeO}_3)_4$ nebo $\text{Y}_3\text{O}_2\text{Cl}(\text{SeO}_3)_2$ [127; 230-232]. Pro všechny uvedené sloučeniny jsou charakteristické strukturní tetraedrické jednotky $\{\text{OM}_4\}$ vzájemně spojené vrcholy.

Snahy o přípravu monokrystalů $\text{La}_2(\text{SeO}_3)_3$ z taveniny LiF vedly k izolaci LaFSeO_3 [129]. Ve struktuře LaFSeO_3 jsou tři odlišné atomy La^{3+} a tři odlišné SeO_3^{2-} skupiny. Koordinační čísla kationtů La^{3+} v LaFSeO_3 jsou 11 a 10. Byly připraveny a strukturně charakterizovány i další sloučeniny o složení odpovídajícímu MSeO_3 . Konkrétně se jedná o sloučeniny, kde

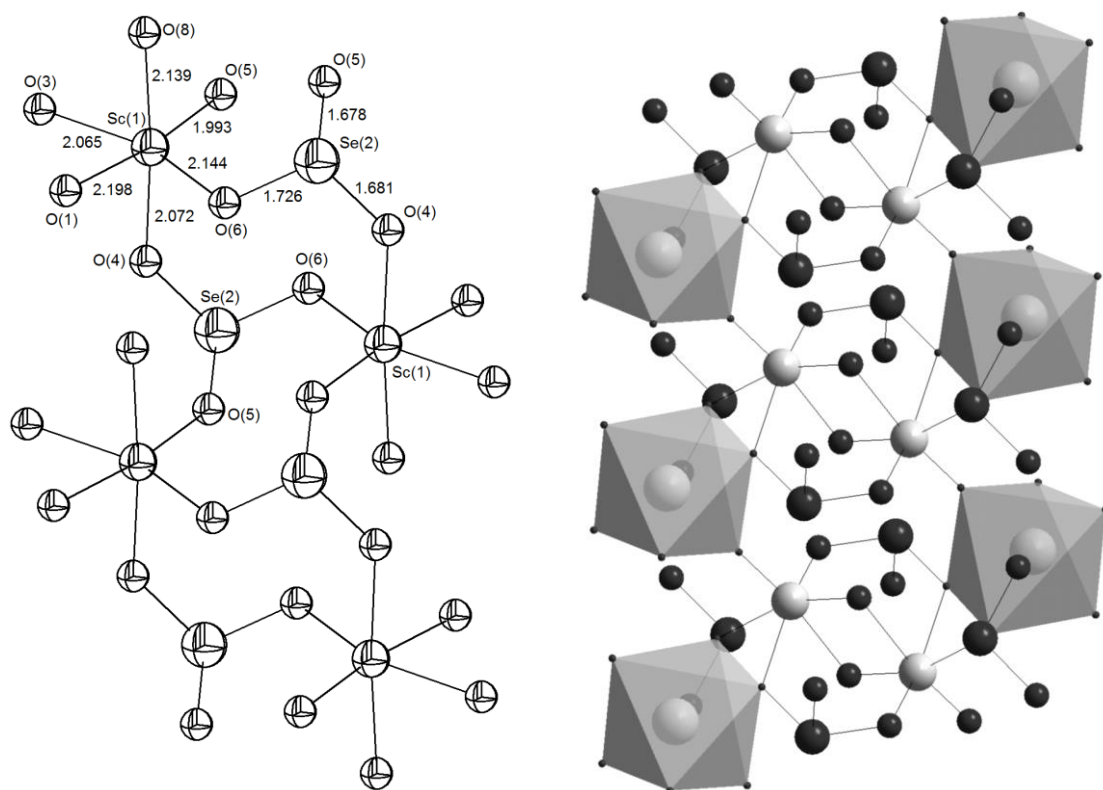
M = Y, Ho – Lu [233; 234]. Fluorid-seleničitany s nižším obsahem fluoru mají složení $M_3(\text{SeO}_3)_4\text{F}$ a byly připraveny pro M = Nd, Sm, Gd a Dy [128; 168; 171].



Obr. 30. Struktura $\text{Co}_2(\text{SeO}_3)\text{F}_2$. Deformovaně oktaedrické koordinační okolí atomu kobaltu $\{\text{CoO}_3\text{F}_3\}$ (vlevo) a část 3D struktury s oktaedry $\{\text{CoO}_3\text{F}_3\}$ a s atomy Se^{IV} v prostorách mezi oktaedry (vpravo) [235].

Fluorid-seleničitany byly izolovány i v případě některých přechodných kovů, které přitahují zvláštní pozornost díky zajímavým fyzikálně-chemickým vlastnostem, především z důvodu přítomnosti stereochemicky aktivních párů Se^{IV} a elektronické struktury přechodných kovů. Například v trojdimenzionální struktuře fluorid-seleničitanu kobaltnatého $\text{Co}_2(\text{SeO}_3)\text{F}_2$ je kobaltnatý kation deformovaně oktaedricky koordinován a je součástí stavební jednotky $\{\text{CoO}_3\text{F}_3\}$, která sdílením vrcholů a hran vytváří trojrozměrnou síť (Obr. 30) [235]. Seleničitanové ionty jsou vzájemně izolované a váží se prostřednictvím atomů kyslíku na centrální atom kobaltu. Každý atom kyslíku SeO_3^{2-} skupiny je sdílen dvěma atomy kobaltu, jediný SeO_3^{2-} se tedy váže na celkem šest různých atomů kobaltu. Podstatným rozdílem oproti obdobným chloridům a bromidům představuje právě způsob inkorporace fluoridového iontu do struktury. Zatímco chloridové a bromidové ionty v podobných strukturách vystupují velmi často jako terminální, fluoridové ionty se ve struktuře $\text{Co}_2(\text{SeO}_3)\text{F}_2$ účastní výstavby 3D struktury a jsou vázány na až tři různé atomy kobaltu. Sloučeninu $\text{Co}(\text{HSeO}_3)\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ je možné s ohledem na strukturu lépe popsat jako $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2][\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2]$. Struktura této sloučeniny je tvořena oktaedry $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$ a trigonálními pyramidami HSeO_3^- . Prostřednictvím vazeb Co–O–Se

a Co–Cl–Co a interakcí O–H···O a O–H···Cl vzniká trojdimenzionální struktura [236]. Sloučenina je izostrukturní se sloučeninou $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2][\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]$ [237].



Obr. 31. Struktura ScVSe_2O_8 . Část struktury s cykly $(\text{Sc}-\text{O}-\text{Se}-\text{O})_2$ s deformovaně oktaedrickými jednotkami $\{\text{ScO}_6\}$ (vlevo) a část 3D struktury s polyedry vyznačenými oktaedry $\{\text{ScO}_6\}$ a s oktaedry $\{\text{VO}_6\}$ spojených kyslíkovými můstky (vpravo) [238].

Hydrotermální syntézou i reakcí v pevné fázi byla připravena sloučenina ScVSe_2O_8 , která krystaluje ve dvou různých krystalových modifikacích $\alpha\text{-ScVSe}_2\text{O}_8$ a $\beta\text{-ScVSe}_2\text{O}_8$ [238]. Tyto modifikace se vyznačují odlišným uspořádáním svých trojdimenzionálních struktur způsobených odlišnými koordinačními čísly atomu skandia a vanadu v těchto strukturách. V případě $\alpha\text{-ScVSe}_2\text{O}_8$ jsou základními stavebními jednotkami struktury deformované oktaedry $\{\text{ScO}_6\}$ a $\{\text{VO}_6\}$. Ve struktuře jsou dvě asymetrické SeO_3^{2-} skupiny, které zprostředkovávají vzájemné spojení stavebních jednotek společným sdílením atomů kyslíku (Obr. 31) a rovněž jsou ve struktuře čtyřčlenné $(\text{VO})_2$ cykly. Modifikace $\beta\text{-ScVSe}_2\text{O}_8$ obsahuje jako stavební jednotky deformované pentagonálně bipyramidální $\{\text{ScO}_7\}$ a deformované tetragonálně pyramidální $\{\text{VO}_5\}$. Stejně jako v případě předchozí modifikace jsou ve struktuře dvě asymetrické jednotky SeO_3^{2-} a cykly $(\text{VO})_2$. Za podmínek odpovídajících hydrotermálním podmínkám dochází k přeměně $\alpha\text{-ScVSe}_2\text{O}_8$ modifikace na $\beta\text{-ScVSe}_2\text{O}_8$ a následně dochází k rozkladu na $\text{Sc}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Připravena byla i sloučenina $YVSe_2O_8$, která vykazuje odlišné uspořádání a odlišné stavební jednotky oproti $ScVSe_2O_8$. Podobně jako ve sloučenině α - $ScVSe_2O_8$ jsou ve struktuře přítomny oktaedrické jednotky $\{VO_6\}$, na rozdíl od atomu skandia má však yttrium větší iontový poloměr, což se ve struktuře projevuje zvýšením koordinačního čísla na osm. Jednotky SeO_3^{2-} vystupují stejně jako v případě předchozích struktur jako jednotky vzájemně spojující jednotky stavební, v tomto případě $\{VO_6\}$ a $\{YO_8\}$ [239]. Ve struktuře $Th(VO_3)_2(SeO_3)$ mají atomy vanadu koordinační číslo 5 a jsou součástí stavební jednotky $\{VO_5\}$. Tyto $\{VO_5\}$ jednotky jsou spojeny ve dvojité řetězce obsahující cykly $(VO)_2$. Koordinační číslo atomu thoria je devět, anionty SeO_3^{2-} opět vystupují jako jednotky spojující jednotky stavební prostřednictvím sdílených atomů kyslíku [240].

V rámci sloučenin přechodných kovů je zvláštní pozornost věnována sloučeninám mědi, především chlorid-seleničitanům, mimo jiné i z důvodu přirozeného výskytu těchto sloučenin v minerálech. Popsány byly např. sloučeniny $[(NH_4)(NO_3)]_3[Cu(HSeO_3)_2]$, $[Mn(H_2O)_4Cl_2][Cu(HSeO_3)_2]$, $[(NH_4)Cl][Cu(HSeO_3)_2]$, $[Cu(H_2O)_4Cl_2][Cu(HSeO_3)_2]$ a $[NaCl][Cu(HSeO_3)_2]$ [237; 241-244]. Technikou CVT (Chemical Vapor Transport), která ve své podstatě simuluje podmínky panující v sopečných fumarolách, byly též připraveny sloučeniny o složení $Na[Cu_5O_2](SeO_3)_2Cl_3$ a $K[Cu_5O_2](SeO_3)_2Cl_3$, syntetické analogy minerálu ilinskitu [245]. V sodné soli má kation Na^+ koordinační číslo pět, zatímco v soli draselné má kation K^+ koordinační číslo devět. Stejnou technikou jako předchozí sloučeniny byly připraveny i sloučeniny mědi se smíšenou valencí Cu^+/Cu^{2+} o složení $(Pb_2Cu_9^{2+}O_4)(SeO_3)_4(Cu^+Cl_2)Cl_5$, $(PbCu_5^{2+}O_2)(SeO_3)_2(Cu^+Cl_2)Cl_3$ a rovněž sloučeninu o složení $(Pb_xCu_{(6-x)}^{2+}O_2)(SeO_3)_2(Cu^+Cl_2)K_{(1-x)}Cl_{(4-x)}$ kde $x = 0,20$ [246]. Ve struktuře všech tří sloučenin jsou přítomny záporně nabitě řetězce a tetraedrické jednotky $\{OCu_4^{2+}\}$ a $\{OPbCu_3^{2+}\}$, v dutinách se nacházejí lineární anionty $[Cu^+Cl_2]^-$.

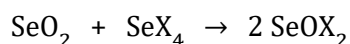
K nově připraveným směsným sloučeninám patří i molybdeno-seleničitany alkalických kovů $Na_2Mo_2O_5(SeO_3)_2$, $K_2Mo_2O_5(SeO_3)_2$ a $Rb_2Mo_3O_7(SeO_3)_3$. Tyto sloučeniny se podařilo připravit hydrotermální syntézou i reakcí v pevné fázi z příslušných uhličitanů, oxidu molybdenového a oxidu seleničitého. Zatímco v trojrozměrné struktuře sodné a draselné soli lze nalézt motiv $\{Mo_2O_{11}\}$, v případě rubidné soli lze ve struktuře nalézt vrstvy vystavěné z jednotek $\{Mo_3O_{15}\}$, vrstvy jsou navzájem propojené $\{SeO_3\}$ jednotkami [247]. Hydrotermální syntézou i reakcí v pevné fázi byly též připraveny i směsné seleničitany obsahující ionty cesia $Cs(TaO_2)_3(SeO_3)_2$ a $Cs(TiOF)_3(SeO_3)_2$. Ve struktuře $Cs(TaO_2)_3(SeO_3)_2$

lze nalézt neobvykle uspořádané sendvičové dvojvrstvy s motivem $[(\text{TaO}_2)_3(\text{SeO}_3)_2]^-$, v nichž jsou dvě uskupení $\{(\text{TaO})_3(\text{SeO}_3)\}$ spojena oktaedrickou jednotkou $\{\text{TaO}_6\}$ [248].

Izolovány byly i některé směsné soli obsahující kationty nepřechodných kovů z *p*-bloku, především olova a bismutu. Příkladem směsných sloučenin obsahujících ionty Pb^{2+} jsou sloučeniny $\text{PbCu}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$ [249], $\text{Pb}_3(\text{SeO}_3)_2\text{Br}_2$, $\text{Pb}_2\text{Cd}_3(\text{SeO}_3)_4\text{I}_2(\text{H}_2\text{O})$, $\text{Pb}_2\text{Ge}(\text{SeO}_3)_4$ a $\alpha\text{-PbCo}(\text{SeO}_3)_2$ [250; 251]. Trojrozměrná struktura $\text{Pb}_3(\text{SeO}_3)_2\text{Br}_2$ sestává z vrstvy s ionty Pb^{2+} a seleničitanových aniontů, jednotlivé vrstvy jsou vzájemně propojeny bromidovými ionty. Struktura $\text{Pb}_2\text{Cd}_3(\text{SeO}_3)_4\text{I}_2(\text{H}_2\text{O})$ je založena na vrstvách tvořených kationty a seleničitanovými anionty, mezi vrstvami se nacházejí žebříčkovité řetězce jodidu olovnatého. Struktura $\text{Pb}_2\text{Ge}(\text{SeO}_3)_4$ je založena na střídajících se vrstvách seleničitanu olovnatého a germaničitého. Odlišným způsobem je uspořádána struktura $\text{BiFe}(\text{SeO}_3)_3$, která sestává ze záporně nabitého 3D skeletu tvořeného kationty Fe^{3+} a seleničitanovými anionty, kationty Bi^{3+} se nacházejí v dutinách Fe_6Se_6 [250]. K dalším směsným seleničitanům obsahujícím ionty Pb^{2+} náleží sloučeniny o složení $\text{Pb}_4\text{V}_6\text{O}_{16}(\text{SeO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})$, $\text{Pb}_2\text{VO}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}$ a $\text{PbVO}_2(\text{SeO}_3)\text{F}$, připravené hydrotermální reakcí [252]. Ve struktuře sloučeniny $\text{Pb}_4\text{V}_6\text{O}_{16}(\text{SeO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})$ se uplatňují záporně nabitě řetězce s neobvyklým motivem $[\text{V}_6\text{O}_{16}(\text{SeO}_3)_3]^{8-}$, které jsou tvořeny uskupeními $[\text{V}_4\text{O}_{12}]^{2-}$ a dimerními $[\text{V}_2\text{O}_6(\text{SeO}_3)_3]^{8-}$. Ve struktuře $\text{Pb}_2\text{VO}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}$ lze nalézt kladně nabitě řetězce s jednotkou $[\text{Pb}_2\text{Cl}]^{3+}$ a záporně nabitě řetězce s opakujícím se uskupením $[\text{VO}_2(\text{SeO}_3)_2]^{3-}$, zatímco ve struktuře $\text{PbVO}_2(\text{SeO}_3)\text{F}$ jsou přítomny dimerní jednotky $[\text{V}_2\text{O}_4(\text{SeO}_3)_2\text{F}_2]^{2-}$. Kontrolou a řízenou změnou reakčních podmínek ternárního systému PbO-NiO-SeO_2 , především pH, se podařilo připravit a charakterizovat sloučeniny o složení $\alpha\text{-PbNi}(\text{SeO}_3)_2$, $\beta\text{-PbNi}(\text{SeO}_3)_2$ a $\text{PbNi}_2(\text{SeO}_2\text{OH})_2(\text{SeO}_3)_2$ [251].

6. Halogenid-oxidy selenu

V případě halogenid-oxidů selenu s atomem selenu v oxidačním stavu IV, tj. dihalogenidů seleninylu SeOX_2 , jsou známy SeOF_2 , SeOCl_2 a SeOBr_2 . Formálně jsou tyto sloučeniny odvozeny od kyseliny seleničité H_2SeO_3 náhradou dvou $-\text{OH}$ skupin za atom halogenu. Obecnou metodou přípravy sloučenin SeOX_2 je reakce oxidu seleničitého s příslušným tetrahalogenidem Se^{IV} ve smyslu rovnice:



V souladu s obecným skupinovým trendem (již zmíněným v případě oxidů chalkogenů) jsou i změny struktur SeOX_2 oproti SOX_2 . Zatímco v případě dihalogenidů thionylu je okolí S^{IV} ve tvaru deformované pyramidy, v analogických sloučeninách selenu se projevuje jasná tendence k navýšení koordinačního čísla a okolí Se^{IV} má proto symetrii deformovaného oktaedru díky intermolekulárním interakcím (podobně jako v případě atomu selenu ve struktuře SeO_2).

Halogenid-oxidy obsahující Se^{VI} jsou oproti halogenid-oxidům Se^{IV} strukturně rozmanitější, ale známy jsou pouze fluoridy.

Tab. VII. Vybrané fyzikální vlastnosti halogenid-oxidů selenu dle [80]

vlastnost	SeOF_2	SeOCl_2	SeOBr_2	SeO_2F_2	$(\text{SeOF}_4)_2$	F_5SeOF	$(\text{F}_5\text{SeO})_2$	$\text{F}_5\text{SeOSeF}_5$
t.t. (°C)	15	10,9	41,6	-99,5	-12	-54	-62,8	-85
t.v. (°C)	125	177,2	~220**	-8,4	65	-29	76,3	53
hustota*	2,80	2,445	3,38	-	-	-	-	-
(°C)	(21,5)	(16)	(50)					

* g cm^{-3} , ** za rozkladu

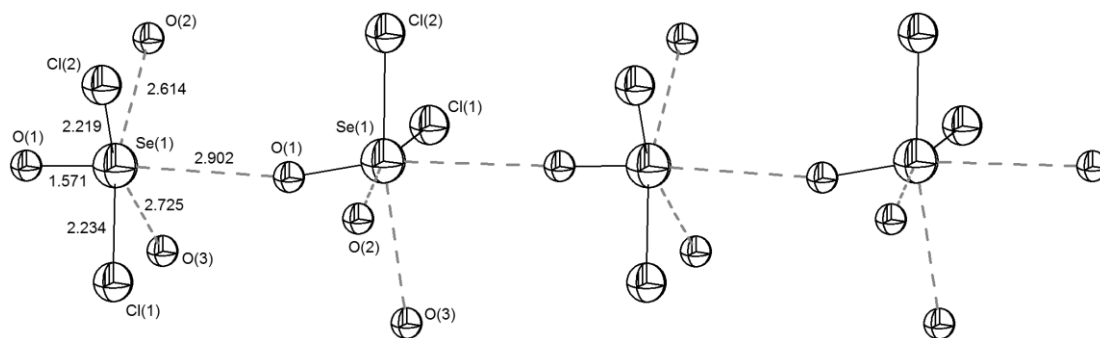
V případě halogenid-oxidů selenu v oxidačním stavu IV byly popsány a strukturně charakterizovány i všechny odpovídající anionty obecného složení SeOX_3^- , dále dimerní $[\text{Se}_2\text{O}_2\text{X}_6]^{2-}$ (kde $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) a též polymerní $[\text{Se}_n\text{O}_n\text{Cl}_{3n}]^{n-}$ (viz dále).

6.1. Halogenidy seleninylu

Difluorid seleninylu SeOF_2 je agresivní látka napadající sklo, prudce reagující s červeným fosforem i práškovým oxidem křemičitým a pomalu reagující i s křemíkem. Struktura SeOF_2 je oproti struktuře izolovaného SOF_2 odlišná, opět je zjevná tendence atomu selenu navýšit

své koordinační číslo. Ve struktuře pevného SeOF_2 je okolí atomu Se deformovaně oktaedrické, což je způsobeno existencí intermolekulárních kyslíkových a fluoridových můstků [253]. Teprve relativně nedávno byl popsán a strukturně charakterizován monomerní anion $\text{Se}^{\text{IV}}\text{OF}_3^-$ stabilizovaný stericky poměrně objemným kationtem $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}-\text{N}-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^+$ ve sloučenině $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}-\text{N}-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^+[\text{SeOF}_3]^-$, solvatované dvěma molekulami dichlormethanu [254]. Tato sloučenina představuje vůbec první případ strukturně charakterizovaného monomerního aniontu typu MOF_3^- (kde M představuje chalkogen). Na rozdíl od SeOCl_3^- (viz dále) je okolí atomu selenu téměř nedeformovaně ψ -trigonálně bipyramidální (tzv. "seesaw" uspořádání), s atomem kyslíku a jedním atomem fluoru v ekvatoriálních polohách, přičemž úhly $\text{F}_{\text{axial.}}-\text{Se}-\text{F}_{\text{ekv.}}$ a $\text{F}_{\text{axial.}}-\text{Se}=\text{O}$ jsou téměř pravé ($90,0 \pm 3,4^\circ$), úhel $\text{F}_{\text{ekv.}}-\text{Se}=\text{O}$ činí $104,3^\circ$ a uspořádání trojice atomů $\text{F}_{\text{axial.}}-\text{Se}-\text{F}_{\text{axial.}}$ je téměř lineární, úhel činí $174,8^\circ$. Vazebné vzdálenosti činí: $\text{F}_{\text{axial.}}-\text{Se}$ 1,904 Å, $\text{F}_{\text{ekv.}}-\text{Se}$ 1,767 Å a $\text{Se}=\text{O}$ 1,609 Å.

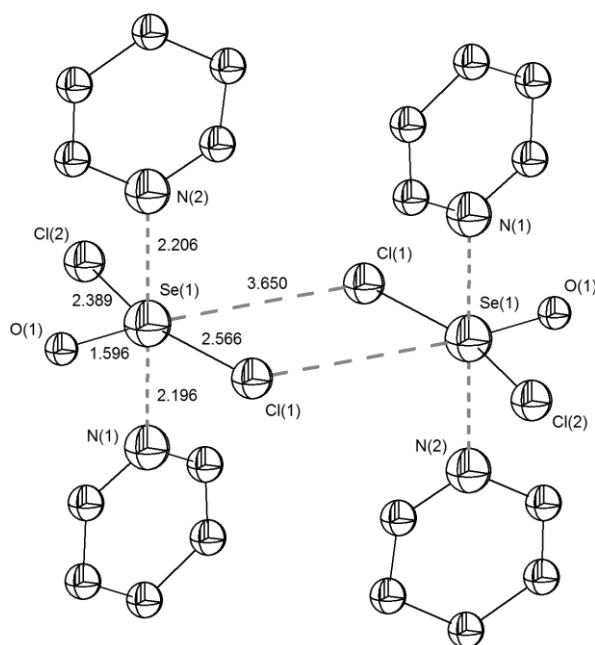
Strukturně se podařilo SeOCl_2 charakterizovat ve formě aduktu s 1,4-dioxanem o složení $\text{SeOCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ [255]. Krystalová struktura této adiční sloučeniny je tvořena nekonečnými vrstvami molekul SeOCl_2 spojených prostřednictvím molekul 1,4-dioxanu a je provázána interakcemi $\text{Se}-\text{O} \cdots \text{Se}$. Molekula SeOCl_2 je v $\text{SeOCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ trigonálně pyramidální, okolí atomu selenu je deformovaně oktaedrické, vazebné vzdálenosti $\text{Se}-\text{Cl}$ jsou 2,234 Å a 2,219 Å, vazebná vzdálenost $\text{Se}=\text{O}$ činí 1,571 Å (Obr. 32). Oktaedrickou koordinaci doplňují tři slabší interakce $\text{Se} \cdots \text{O}$, z nichž dvě kratší představují interakci centrálního atomu selenu s donorními atomy kyslíků v molekulách 1,4-dioxanu (2,614 Å a 2,725 Å) a jedna s další molekulou SeOCl_2 (2,902 Å).



Obr. 32. Řetězce SeOCl_2 v $\text{SeOCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ (srovnej Obr. 67) [255].

Poněkud odlišnou vazebnou situaci lze nalézt v silně hygroskopickém aduktu SeOCl_2 s pyridinem o složení $\text{SeOCl}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, který tvoří oranžové krystaly [256]. Koordinační

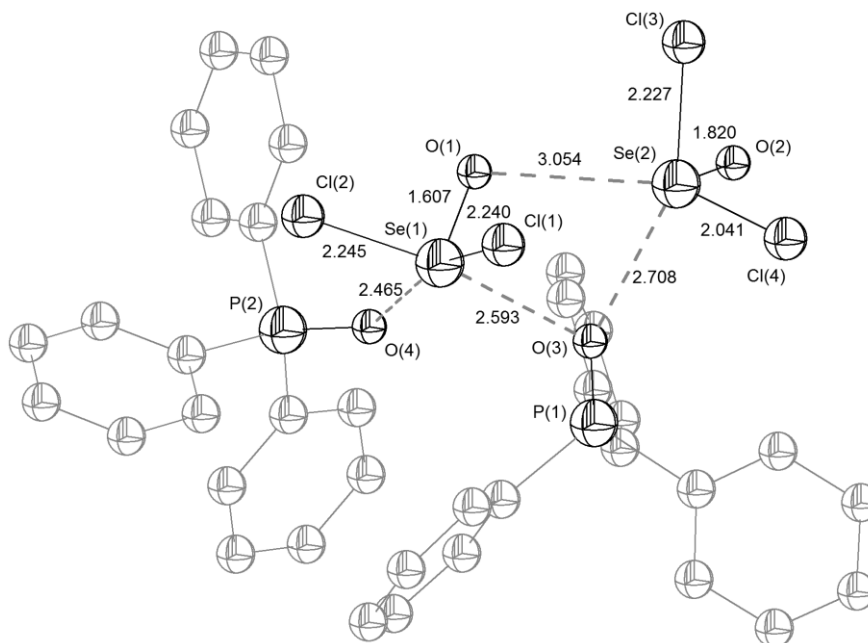
okolí atomu selenu je přibližně tetragonálně pyramidální s atomem kyslíku ve vrcholu pyramidy a s dvěma atomy chloru a dvěma atomy dusíku v základně, přičemž atomy chloru, resp. dusíku, jsou navzájem v *trans*-polohách. Koordinační číslo atomu selenu je zvýšeno interakcí Se...Cl s atomem chloru z druhé, sousedící molekuly aduktu (vzdálenost Se...Cl činí 3,650 Å). Výsledkem této interakce je vznik dimeru aduktu s chloridovými můstky Se-Cl...Se a tím i zaujmutí oktaedrického uspořádání v okolí atomu Se^{IV}, které je pro sloučeniny selenu v tomto oxidačním stupni poměrně typické. V porovnání s vazebnou situací v solvátu SeOCl₂·C₄H₈O₂ je uspořádání jednotky SeOCl₂ odlišné. Zatímco v solvátu s 1,4-dioxanem vykazuje molekula očekávané trigonálně pyramidální uspořádání, které je vlivem slabých donorních schopností 1,4-dioxanu relativně málo ovlivněné, v případě SeOCl₂·2C₅H₅N je následkem silnějších donorních schopností pyridinu tvar molekuly SeOCl₂ výrazně deformován. V důsledku silných interakcí zaujímá molekula SeOCl₂ tvar T, přičemž uvedené změny se významně odrážejí především ve vazebných vzdálenostech Se-Cl, které činí 2,389 Å v případě terminálního atomu chloru a 2,566 Å v případě můstkového atomu chloru (Obr. 33). Relativně málo změněná je vazebná vzdálenost Se=O, která činí 1,596 Å. Délka donor-akceptorní vazby Se...N činí 2,196 Å, resp. 2,206 Å, a je plně v souladu se silnými donorními schopnostmi pyridinu.



Obr. 33. Struktura dimerního v aduktu SeOCl₂·2C₅H₅N. Vodíkové atomy pro přehlednost vynechány [256].

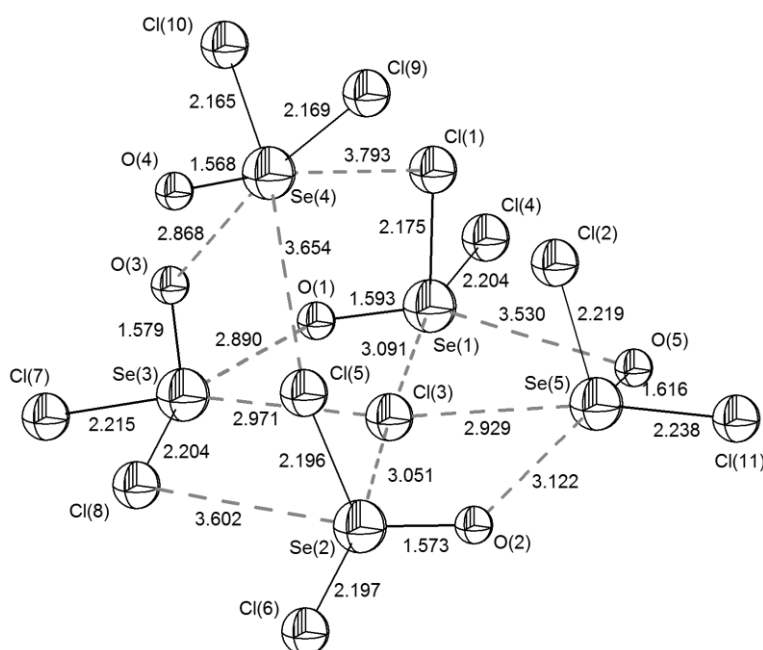
Další strukturně charakterizovanou adiční sloučeninou dichloridu seleninyly je jeho dimerní adukt s trifenylofosfin-oxidem [SeOCl₂·OP(C₆H₅)₃]₂ [257]. Ve struktuře tohoto

aduktu lze nalézt dvě odlišné, symetricky nezávislé molekuly SeOCl_2 . Obě molekuly SeOCl_2 shodně zaujímají tvar tetragonální pyramidy s atomem selenu s odlišným ψ -oktaedrickým koordinačním okolím. Zatímco atom selenu jedné z molekul SeOCl_2 své koordinační číslo zvyšuje koordinací na atomy kyslíku ze dvou molekul trifenylofosfin-oxidu, v případě druhé molekuly SeOCl_2 jsou koordinační vzdálenosti výrazně větší. Koordinační číslo atomu selenu ve druhé molekule SeOCl_2 je zvyšováno pouze interakcí s jednou $\text{P}=\text{O}$ skupinou, druhá koordinace je směřována na $\text{Se}=\text{O}$ skupinu sousední molekuly SeOCl_2 . U této druhé molekuly lze teoreticky uvažovat i o existenci velmi slabé interakce mezi atomem selenu a atomem chloru z vedlejší molekuly (vzdálenost $\text{Se}(2)\cdots\text{Cl}(1)$ činí 3,423 Å, což je hodnota na hraně součtu van der Waalsových poloměrů) a tudíž lze uvažovat o vytvoření kompletní, byť deformované, oktaedrické koordinace. V případě první molekuly SeOCl_2 o doplnění koordinační sféry atomu selenu tímto způsobem uvažovat nelze, ve vzdálenosti cca 3,5 Å se však nachází aromatický π -elektronový systém jednoho z fenylů a nelze tudíž vyloučit možnost slabé elektrostatické interakce. Výše diskutované interakce se odrážejí i v odlišných vazebných délkách $\text{Se}-\text{Cl}$ a $\text{Se}=\text{O}$ v obou molekulách SeOCl_2 . V případě první molekuly SeOCl_2 jsou vazebné vzdálenosti $\text{Se}-\text{Cl}$ větší než v molekule druhé, naopak vazba $\text{Se}=\text{O}$ je výrazně kratší (podrobněji viz Obr. 34).



Obr. 34. Uspořádání a orientace jednotek SeOCl_2 ve struktuře dimerního aduktu $[\text{SeOCl}_2 \cdot \text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$. Pro větší přehlednost jsou fenylly znázorněny šedou barvou a vodíkové atomy jsou vynechány [257].

Velice zajímavé uspořádání molekul SeOCl_2 lze nalézt ve struktuře sloučeniny $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+\text{Cl}^- \cdot 5\text{SeOCl}_2$ [258]. Svým způsobem tato sloučenina představuje logický mezičlánek mezi strukturami obsahujícími diskrétní molekuly SeOCl_2 a dále v textu diskutovanými strukturami s anionty $[\text{SeOCl}_3]^-$. V případě sloučeniny $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+\text{Cl}^- \cdot 5\text{SeOCl}_2$ je chloridový ion obklopen šesti trigonálně pyramidálními molekulami SeOCl_2 tak, že všechny atomy selenu dosahují koordinačního čísla 6 (deformovaně oktaedrické okolí) a to jak díky koordinaci na chloridový ion, tak i díky vzájemným interakcím jednotlivých molekul SeOCl_2 mezi sebou (Obr. 35). Výsledkem je oktaedrické uspořádání $[(\text{SeOCl}_2)_6\text{Cl}]^-$, přičemž dvě molekuly SeOCl_2 jsou současně sdíleny analogicky uspořádaným sousedním oktaedrem a tvoří tak dvojjaderný komplexní ion $[(\text{SeOCl}_2)_{10}\text{Cl}_2]^{2-}$.



Obr. 35. Polovina dvojjaderného komplexního iontu $[(\text{SeOCl}_2)_{10}\text{Cl}_2]^{2-}$ ve struktuře $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+\text{Cl}^- \cdot 5\text{SeOCl}_2$ [258].

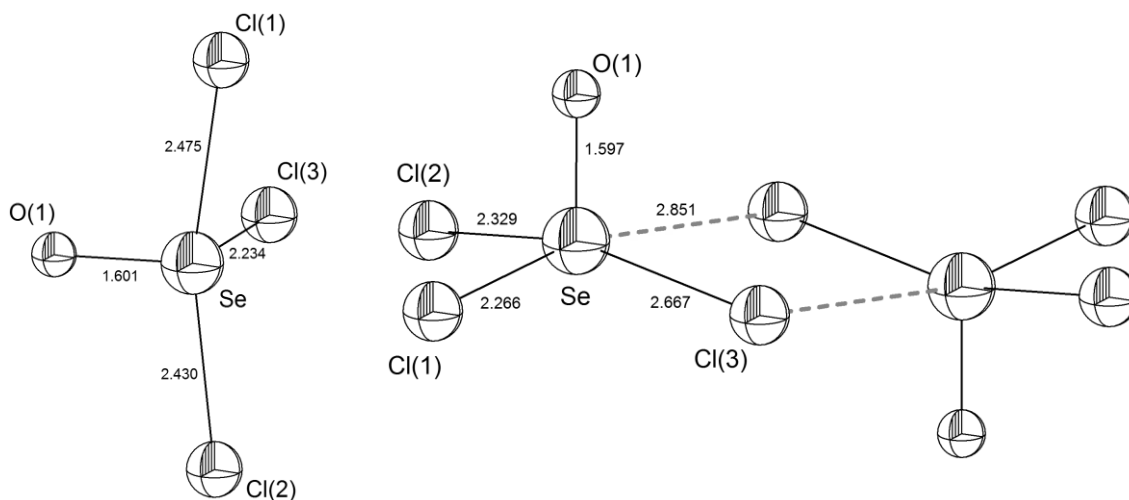
Sloučenina $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+\text{Cl}^- \cdot 5\text{SeOCl}_2$ byla získána krystalizací z taveniny $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+\text{Cl}^-$ a SeOCl_2 v molárním poměru 1:5. V uvedeném systému byla na základě studia fázových diagramů prokázána i existence adičních sloučenin v poměru 1:2 a 1:3 (tedy sloučeniny $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+\text{Cl}^- \cdot 2\text{SeOCl}_2$ a $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+\text{Cl}^- \cdot 3\text{SeOCl}_2$), tyto sloučeniny však nebyly strukturně charakterizovány [259].

Vysoká hodnota relativní permitivity (46,2 při 20 °C) a dipólového momentu ($8,72 \cdot 10^{-30}$ C m v benzenu) předurčuje dichlorid seleninylu SeOCl_2 k využívání jako

vhodného anorganického aprotického rozpouštědla, což se odráží i ve výčtu strukturně charakterizovaných solvátů v této kapitole. Poměrně velká elektrická vodivost dichloridu seleninylu ($2 \cdot 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ při $25 \text{ }^\circ\text{C}$) je vysvětlována vnitřní ionizací s přenosem chloridového iontu ve smyslu:

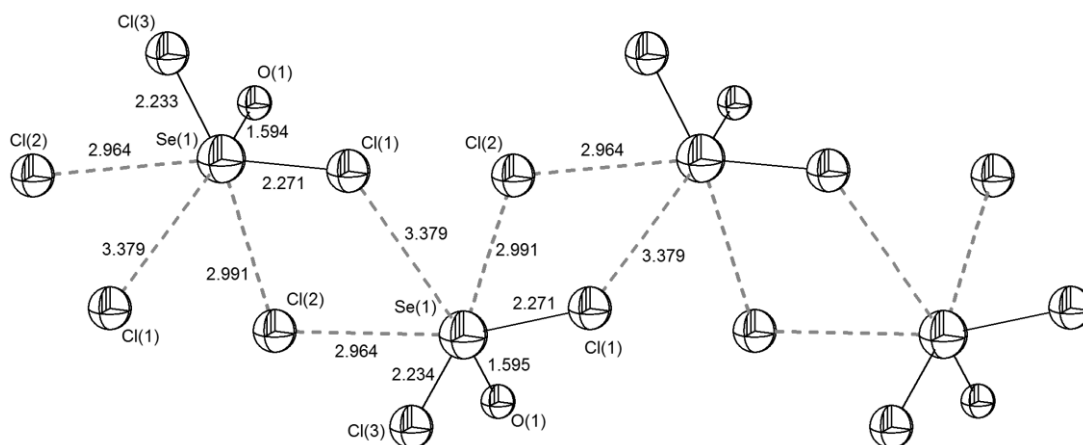


V případech, kde je to umožněno strukturou sloučenin, projevuje se Lewisovská kyselost SeOX_2 akceptací bazického halogenového iontu a tvorbou příslušného komplexního aniontu. Existence izolovaného aniontu $\text{Se}^{\text{IV}}\text{OCl}_3^-$ byla skutečně prokázána ve struktuře $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]^+[\text{SeOCl}_3]^-$ [260]. Okolí atomu Se^{IV} je v uvedené sloučenině deformovaně oktaedrické díky interakcím s aromatickým systémem dvou fenylů (každý fenyl přísluší jinému kationtu $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]^+$), symetrie aniontu $[\text{SeOCl}_3]^-$ odpovídá ψ -trigonálně bipyramidálnímu uspořádání. Ve stejné práci je publikována i struktura $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]^+[\text{SeOCl}_3]^-$, v níž anion tvoří centrosymetrické dimery $[\text{Se}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ podobně jako ve struktuře $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]^+[\text{SeOCl}_3]^-$ [260; 261]. V dimerním aniontu $[\text{Se}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ jsou dvě čtvercově pyramidální (ψ -oktaedrické) $\{\text{SeOCl}_4\}$ jednotky spojeny prostřednictvím halogenidových můstků, přičemž volný elektronový pár okupuje pozici oproti vazbě $\text{Se}=\text{O}$. Velmi podobnou strukturu dimerního aniontu $[\text{Se}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ lze nalézt i ve struktuře s kationtem tetra-*n*-propylamonným $[(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}]^+[\text{SeOCl}_3]^-$ [262]. Analogickou strukturu vykazuje i dimerní anion $[\text{Se}_2\text{O}_2\text{Br}_6]^{2-}$ ve sloučenině $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]^+[\text{SeOBr}_3]^-$ [261]. Struktura aniontu $[\text{SeOCl}_3]^-$ a dimerního aniontu $[\text{Se}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ je zachycena na Obr. 36.



Obr. 36. Struktura aniontu $[\text{SeOCl}_3]^-$ (vlevo) a struktura dimerního aniontu $[\text{Se}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ (vpravo) [260].

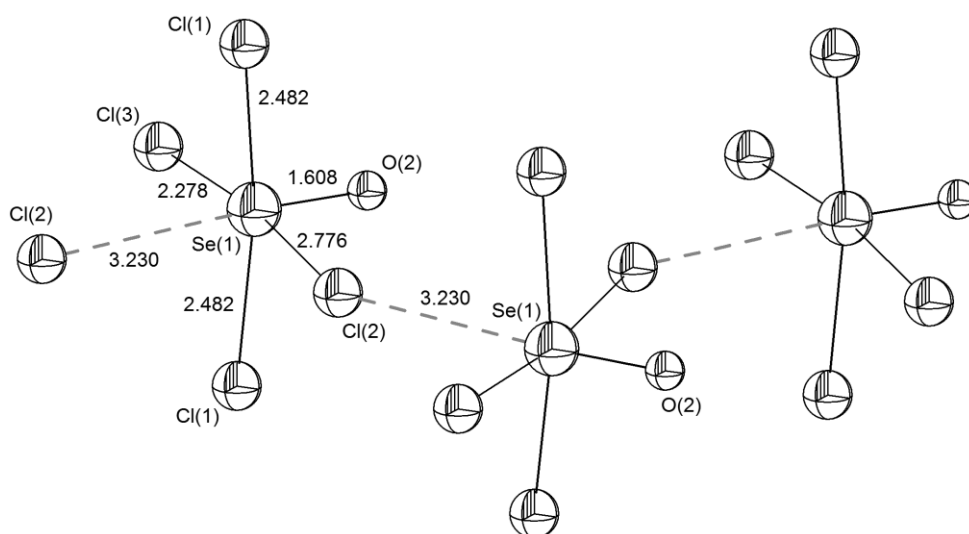
Vedle výše uvedených monomerních a dimerních aniontů byl popsán i polymerní anion $[\text{Se}_n\text{O}_n\text{Cl}_{3n}]^{n-}$ ve struktuře $[\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}]^+[\text{SeOCl}_3]^-$ [263]. V této struktuře jsou vazebné vzdálenosti mezi atomy selenu a terminálními atomy chloru podobné vazebným délkám Se–Cl v $[\text{SeOCl}_3]^-$ nebo vazebným délkám mezi atomy selenu a terminálními atomy chloru v dimerním aniontu $[\text{Se}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]^{2-}$, konkrétně činí 2,233 a 2,271 Å. Odlišná je však vzdálenost atomů v řetězci polymerního aniontu, která je dokonce větší než vzdálenost mezi můstkovým atomem chloru a atomem selenu v dimerním aniontu. Vzdálenosti Se...O v polymerním aniontu $[\text{Se}_n\text{O}_n\text{Cl}_{3n}]^{n-}$ činí 2,964 a 2,991 Å (viz Obr. 37). Okolí atomu selenu je deformovaně čtvercově pyramidální (resp. ψ -oktaedrické), podobně jako v dimerním aniontu, poslední pozice je obsazena atomem chloru v poměrně značné vzdálenosti 3,379 Å od centrálního atomu selenu (hodnota je nižší než součet van der Waalsových poloměrů).



Obr. 37. Struktura polymerního aniontu $[\text{Se}_n\text{O}_n\text{Cl}_{3n}]^{n-}$ [263].

Dalším strukturně charakterizovaným aniontem odvozeným od SeOCl_2 je anion $[\text{SeOCl}_4]^{2-}$. Jeho vznik lze formálně vysvětlit koordinací chloridového iontu Cl^- na anion $[\text{SeOCl}_3]^-$. V souladu s tímto tvrzením lze ve struktuře $[(\text{NHC}_5\text{H}_4)_2]^{2+}[\text{SeOCl}_4]^{2-}$ nalézt dva symetricky nezávislé mírně deformované čtvercově pyramidální (ψ -oktaedrické) anionty $[\text{SeOCl}_4]^{2-}$, v nichž obou lze identifikovat dva různé dlouhé typy Se–Cl vazby (po třech kratších v rozmezí 2,245 – 2,525 Å a po jedné výrazně delší interakci Se...Cl, která činí 2,981 – 2,990 Å) [264]. Vazebná vzdálenost Se=O činí 1,609 Å, resp. 1,651 Å. Vazebné a strukturní poměry aniontu $[\text{SeOCl}_4]^{2-}$ jsou proto v poměrně dobré shodě s vazebnými poměry v uskupení $\{\text{SeOCl}_4\}$ v již diskutovaném dimerním aniontu $[\text{Se}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ (viz Obr. 36). V případě jednoho ze dvou typů symetricky nezávislých aniontů $[\text{SeOCl}_4]^{2-}$ jsou jednotlivé anionty ve struktuře $[(\text{NHC}_5\text{H}_4)_2]^{2+}[\text{SeOCl}_4]^{2-}$ navzájem izolovány, nejkratší vzdálenost mezi atomem selenu a atomem chloru v sousedním aniontu $[\text{SeOCl}_4]^{2-}$

činí 4,819 Å (i přes tuto vzdálenost, která značně převyšuje součet van der Waalsových poloměrů se však atom chloru nachází v pozici odpovídající chybějícímu vrcholu oktaedru), lze tedy uvažovat o uplatnění elektrostatických interakcí. U druhého typu aniontů $[\text{SeOCl}_4]^{2-}$ je však zcela evidentní snaha o doplnění koordinační sféry na oktaedrické uspořádání a vzdálenost mezi atomem selenu a atomem chloru ve vedlejším aniontu je mnohem menší a činí 3,673 Å. Ve struktuře $[(\text{NHC}_5\text{H}_4)_2]^{2+}[\text{SeOCl}_4]^{2-}$ se uplatňují vodíkové můstky mezi 2,2'-bipyridiniem a kyslíkovým atomem v aniontu $[\text{SeOCl}_4]^{2-}$ (vzdálenosti $\text{O}\cdots\text{H}$ činí 2,511 Å, 2,537 Å, 2,572 Å a 2,603 Å). V případě sloučeniny $[(\text{OC}_4\text{H}_8\text{NH}_2)_2]^{2+}[\text{SeOCl}_4]^{2-}$, kterou lze formálně považovat za adukt morfolinium chloridu s SeOCl_2 , (ve skutečnosti však byla připravena krystalizací z nasyceného roztoku SeCl_4 v 98% ethanolu po přidání morfolinu a je tudíž produktem částečné hydrolyzy chloridu seleničitého) jsou oktaedrické jednotky $\{\text{SeOCl}_5\}$ spojeny vzájemně sdílenými chloridovými ionty do nekonečných koplanárních řetězců obklopených dvojrstvami tvořenými kationty morfolinia [265]. Struktura je stabilizována vodíkovými můstky vytvářenými především mezi protonizovaným atomem dusíku morfolinu a atomem kyslíku v aniontech $[\text{SeOCl}_4]^{2-}$. Podobně jako v případě struktury s 2,2'-bipyridiniem se ve struktuře mírně deformovaného čtvercově pyramidálního aniontu uplatňují díky nestejně silným interakcím Se–Cl vazby o různé délce. Vazebná vzdálenost Se=O je, podobně jako ve většině případů, ovlivněna minimálně a v tomto případě činí 1,608 Å. Koordinační okolí atomu selenu je doplněno na deformovaně oktaedrické vlivem interakce $\text{Se}\cdots\text{O}$, která činí 3,230 Å (podrobněji viz Obr. 38).



Obr. 38. Strukturální motiv řetězce tvořeného anionty $[\text{SeOCl}_4]^{2-}$ ve sloučenině $[(\text{OC}_4\text{H}_8\text{NH}_2)_2]^{2+}[\text{SeOCl}_4]^{2-}$ [265].

Další sloučeniny, např. $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{SeOCl}_2$ a $\text{SbCl}_5 \cdot \text{SeOCl}_2$, jsou s ohledem na svoji strukturu, v níž molekula SeOCl_2 vystupuje jako ligand, diskutovány v kap. 9.2. *Komplexní izolované a řetězovité struktury*.

6.2. Halogenidy selenonylu

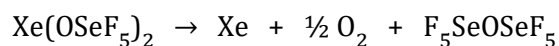
Existenci dichloridu selenonylu SeO_2Cl_2 a dibromidu selenonylu SeO_2Br_2 se nepodařilo prokázat, jedinou popsanou sloučeninou obecného vzorce SeO_2X_2 je difluorid selenonylu SeO_2F_2 [266]. Difluorid selenonylu byl připraven reakcí BaSeO_4 s HSeO_3F nebo varem SeO_3 s přebytkem AsF_5 . Prokázána byla ještě existence následujících fluorid-oxidů Se^{VI} : $(\text{SeOF}_4)_2$, F_5SeOF , $\text{F}_5\text{SeOSeF}_5$ a $\text{F}_5\text{SeOSeF}_5$ (viz Tab. VII).

Za normálních podmínek je difluorid selenonylu bezbarvá plynná látka (t.t. = $-99,5^\circ\text{C}$, t.v. = $-8,4^\circ\text{C}$), značně reaktivní, snadno hydrolyzující a plně v souladu s očekáváním i látka vykazující silné oxidační účinky vůči většině ostatních látek. Molekulová struktura SeO_2F_2 byla určena metodou elektronové difrakce v plynné fázi [267]. Bylo zjištěno, že struktura difluoridu selenonylu je v plném souladu s teorií VSEPR (Valence-Shell Electron-Pair Repulsion) i se závěry vyvozenými z infračervených spekter (symetrie C_{2v}). Molekula SeO_2F_2 zaujímá tvar deformovaného tetraedru, vazebná délka Se–F činí $1,685 \text{ \AA}$ a vazebná délka Se=O $1,575 \text{ \AA}$. Plně v souladu s teorií VSEPR je i výrazně větší úhel O–Se–O ($126,2^\circ$) oproti úhlu F–Se–F ($94,1^\circ$). Úhel O–Se–F činí $108,0^\circ$. V pevném stavu byla zjištěna existence dvou modifikací SeO_2F_2 , které byly charakterizovány jak strukturní analýzou, tak i Ramanovou spektroskopií [268].

Podobně jako v případě difluoridu selenonylu, byla i molekulová struktura SeOF_4 určena elektronovou difrakcí v plynné fázi [269]. Látka označovaná někdy poněkud nepřesně jako tetrafluorid selenonylu je ve skutečnosti za normálních podmínek sloučeninou dimerní povahy o složení $\text{Se}_2\text{O}_2\text{F}_8$, resp. $[\text{F}_4\text{Se}(\mu\text{-O})_2\text{SeF}_4]$. Monomerní forma SeOF_4 je vysoce nestabilní a vystupuje např. jako intermediát právě při přípravě $[\text{F}_4\text{Se}(\mu\text{-O})_2\text{SeF}_4]$ pyrolýzou $\text{Na}^+\text{OSeF}_5^-$. Vzhledem ke své nestabilitě byl monomerní SeOF_4 studován pouze za nízkých teplot v inertní matici pomocí infračervené spektroskopie či ve formě filmu pomocí Ramanovy spektroskopie. Bylo zjištěno, že vazba Se=O v monomerním SeOF_4 odpovídá vazbě dvojně a charakter spekter odpovídá symetrii C_{2v} (trigonálně bipyramidální struktura s atomem kyslíku v ekvatoriální poloze) [270; 271]. Naproti tomu atomy Se^{VI} ve struktuře dimeru $[\text{F}_4\text{Se}(\mu\text{-O})_2\text{SeF}_4]$ vykazují pro Se^{VI} poněkud méně běžné oktaedrické koordinační okolí, což je způsobeno snížením řádu vazby Se–O (vazebná

vzdálenost činí 1,779 Å), čtyřčlenný cyklus (SeO)₂ je planární s úhlem Se–O–Se 97,5°. Existence čtyřčlenného cyklu byla předpovězena na základě infračervených a ¹⁹F NMR spekter. Ekvatoriální Se–F vazby jsou mírně kratší než axiální Se–F vazby (rozdíl činí asi 0,03 – 0,04 Å).

I zbývající popsané fluorid-oxidy Se^{VI} patří mezi poměrně reaktivní sloučeniny. Při teplotě 80 °C vzniká reakcí SeO₂ nebo SeOCl₂ s fluorem v dusíkové atmosféře jako hlavní produkt F₅SeOF, při zvýšení teploty na 120 °C je hlavním produktem reakce poněkud stabilnější pevný peroxid F₅SeOSeF₅ [272]. Oba produkty jsou bezbarvé látky, které je od sebe možné oddělit frakční sublimací. Pro přípravu poslední zmíněné sloučeniny, kapalného F₅SeOSeF₅ slouží následující rozkladná reakce prováděná při 130 °C:



S ohledem na nestabilitu fluorid-oxidů Se^{VI} nejsou doposud strukturně charakterizovány žádné další adiční sloučeniny, jako je tomu v případě halogenid-oxidů selenu v oxidačním stavu IV.

7. Sloučeniny obsahující řetězec Se–O–C

Sloučeniny obsahující Se–O–C řetězec představují poměrně specifickou skupinu oxosloučenin selenu, které ve své molekule nesou organický fragment. Vzhledem k tomu, že neobsahují přímou vazbu Se–C, nelze je klasifikovat jako organoprvkové sloučeniny selenu (tedy obdobu organokovových sloučenin kovů, které obsahují vazbu M–C) o nichž pojednává následující kapitola 8. *Organoprvkové oxosloučeniny selenu*. Z tohoto důvodu bývají sloučeniny Se–O–C vymežovány jako zvláštní skupina sloučenin. V rámci této skupiny je teoreticky možné uvažovat o existenci následujících základních typů sloučenin:

- v případě Se^{II} sloučeniny s motivem RO–Se–OH nebo Se(OR)₂
- v případě Se^{IV} sloučeniny Se(OR)₄ (resp. alternativy splňující složení dané obecným vzorcem Se(OH)_{3–n}(OR)_{n+1} kde n nabývá hodnot od 0 do 3 včetně), O=Se(OR)OH a O=Se(OR)₂
- v případě Se^{VI} sloučeniny Se(OR)₆ (resp. alternativy splňující složení dané obecným vzorcem Se(OH)_{5–n}(OR)_{n+1} kde n nabývá hodnot od 0 do 5 včetně), O=Se(OR)₄ (resp. alternativy splňující složení dané obecným vzorcem O=Se(OH)_{3–n}(OR)_{n+1} kde n nabývá hodnot od 0 do 3 včetně), O₂Se(OR)OH a O₂Se(OR)₂.

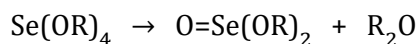
Z uvedeného výčtu sloučenin byly doposud připraveny a zkoumány pouze tetraalkoxidy Se^{IV}, dialkyl deriváty kyseliny seleničité O=Se(OR)₂, a dialkylderiváty kyseliny selenové O₂Se(OR)₂. Doposud se nepodařilo připravit sloučeniny Se^{II}–O–C, připraveny též nebyly sloučeniny Se^{VI} typově odpovídající Se(OR)₆ a O=Se(OR)₄.

Mimo uvedeného výčtu byla připravena řada derivátů těchto sloučenin, především pak halogenderivátů. V úvahu je nutné vzít i možnost existence ionizovaných forem odvozených od těchto základních typů.

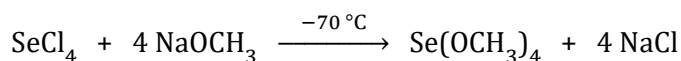
7.1. Tetraalkoxidy seleničité

Popsán byl pouze omezený počet tetraalkoxidů Se^{IV}, tj. sloučenin odvozených formálně od hypotetické kyseliny orthoseleničité H₄SeO₄. Ještě menší množství těchto sloučenin pak bylo strukturně charakterizováno a je známa jejich molekulová struktura a vazebné poměry. Velká část těchto sloučenin byla studována a charakterizována pouze spektroskopickými technikami [273].

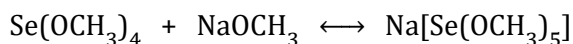
Tetraalkoxydy jsou bezbarvé kapaliny nebo pevné látky, rozpustné v organických rozpouštědlech, stabilní při teplotách pod 0 °C. Tetraalkoxydy lze poměrně snadno oddělit destilací od dialkylseleničitanů, které jsou vedlejšími produkty při syntéze tetraalkoxydů. Za normální teploty se tetraalkoxydy rozkládají na dialkylseleničitany, resp. dialkylestery kyseliny seleničité, o nichž pojednává kapitola 7.3. *Estery kyseliny seleničité a jejich deriváty*:



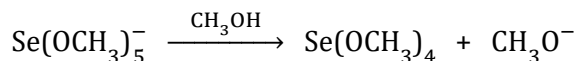
V případě Se(OR)_4 byly připraveny sloučeniny, kde –OR odpovídá methoxy, ethoxy, propoxy a butoxy skupině [274]. V případě $\text{Se(OCH}_3)_4$ byla sloučenina připravena reakcí methoxidu sodného s chloridem seleničitým ve smyslu rovnice:



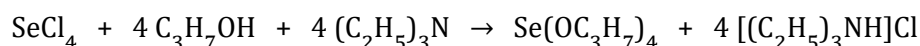
S další molekulou methoxidu alkalického kovu dochází k tvorbě pentamethoxyseleničitanu:



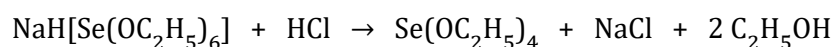
Reakce je rovnovážná, přidavkem kyseliny chlorovodíkové lze rovnováhu zvrátit za opětovného vzniku $\text{Se(OCH}_3)_4$ a současného vzniku methanolu a chloridu sodného [275; 276]. V roztoku methanolu není pentamethoxyseleničitan stabilní a kvantitativně se rozkládá za vzniku tetramethoxyseleničitanu $\text{Se(OCH}_3)_4$:



Další deriváty, tj. $\text{Se(OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Se(OC}_3\text{H}_7)_4$ a $\text{Se(OC}_4\text{H}_9)_4$ byly připraveny transesterifikací $\text{Se(OCH}_3)_4$ [275]. Alternativní metodou přípravy $\text{Se(OC}_3\text{H}_7)_4$ a $\text{Se(OC}_4\text{H}_9)_4$ je reakce chloridu seleničitého s propan-1-olem nebo butan-1-olem v tetrahydrofuranu v přítomnosti triethylaminu:

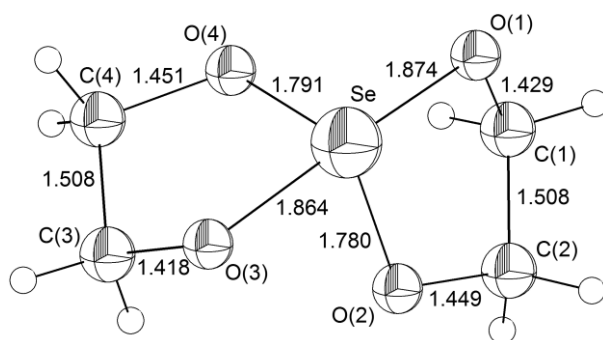


V případě $\text{Se(OC}_2\text{H}_5)_4$ byla popsána příprava z hexaethoxyseleničitanu, uvedenou metodu přípravy se však nepodařilo zopakovat [275], neboť se nepodařilo znovu připravit výchozí sloučeninu:



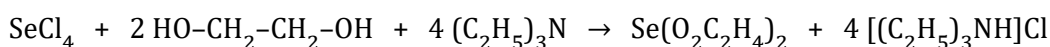
V relativně nedávno publikované struktuře sloučenině $\text{Se(O}_2\text{C}_2\text{H}_4)_2$ se atom Se^{IV} nachází v tzv. "seesaw" uspořádání, které je výsledkem přítomnosti volného elektronového páru v ekvatoriální poloze (Obr. 39) [277]. Úhel $\text{O}_{\text{axial.}}-\text{Se}-\text{O}_{\text{axial.}}$ činí 167,8° a úhel $\text{O}_{\text{ekv.}}-\text{Se}-\text{O}_{\text{ekv.}}$

činí $103,9^\circ$. Citelné zmenšení úhlu svíraného mezi atomy kyslíku v ekvatoriálních polohách oproti analogické sloučenině $\text{Se}(\text{O}_2\text{C}_2(\text{CH}_3)_4)_2$ (viz dále) lze připisovat tvorbě dimerů prostřednictvím intermolekulárních $\text{Se}\cdots\text{O}_{\text{ekv.}}$ interakcí (vzdálenosti činí $3,290 \text{ \AA}$, ve struktuře jsou však patrné i další, významně slabší elektrostatické interakce $\text{Se}\cdots\text{O}_{\text{ekv.}}$ mezi dvěma dimery, které činí $3,947 \text{ \AA}$). Oba pětičlenné cykly SeO_2C_2 , které jsou symetricky nezávislé, zauímají obálkovou konformaci.



Obr. 39. Struktura spirosloučeniny $\text{Se}(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_4)_2$ [277].

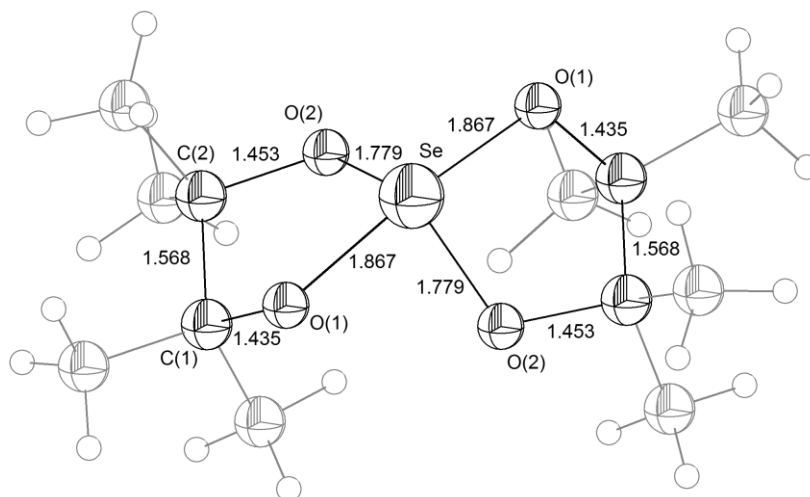
Ve struktuře $\text{Se}(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_4)_2$ lze identifikovat intermolekulární vodíkové můstky ($2,511 \text{ \AA}$) a patrné jsou i další slabší $\text{O}\cdots\text{H}$ interakce (intramolekulární o délce $2,744 \text{ \AA}$ a $2,804 \text{ \AA}$, intermolekulární mezi dvěma dimery o délce $2,939 \text{ \AA}$). Spirosloučenina $\text{Se}(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_4)_2$ byla připravena reakcí ethylenglykolu s chloridem seleničitým v tetrahydrofuranu [274]. Sloučenina je nestabilní, podléhá okamžité hydrolyze vzdušnou vlhkostí, snadno se rozkládá v roztoku i v pevném stavu za vzniku elementárního červeného selenu. Rozklad je provázen vznikem plynných zplodin s typicky česnekovým zápachem. Sloučeninu je možné připravit buď reakcí:



Nebo, podobně jako ve výše diskutovaných případech tetraalkoxidů, lze $\text{Se}(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_4)_2$ připravit transesterifikační reakcí [275].

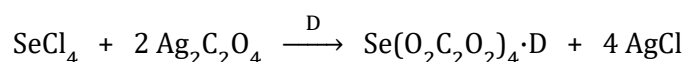
Molekulová struktura sloučeniny $\text{Se}(\text{O}_2\text{C}_2(\text{CH}_3)_4)_2$ je do jisté míry podobná struktuře $\text{Se}(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_4)_2$. Koordinační okolí atomu Se^{IV} vykazuje deformované ψ -trigonálně bipyramidální uspořádání (tzv. "seesaw" uspořádání), úhel $\text{O}_{\text{axial.}}-\text{Se}-\text{O}_{\text{axial.}}$ vykazuje mírně vyšší odchylku od linearity než v případě $\text{Se}(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_4)_2$ a činí $165,8^\circ$. Významnější je rozdíl v úhlu $\text{O}_{\text{ekv.}}-\text{Se}-\text{O}_{\text{ekv.}}$, který je větší a činí $110,0^\circ$ (Obr. 40) [278].

Podobně, jako ve struktuře $\text{Se}(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_4)_2$ jsou i ve struktuře $\text{Se}(\text{O}_2\text{C}_2(\text{CH}_3)_4)_2$ patrné intramolekulární vodíkové můstky různé délky a intermolekulární interakce. V souladu s větším počtem vodíkových atomů díky přítomnosti methylových skupin je i větší rozmanitost přítomných $\text{O}\cdots\text{H}$ interakcí (nejkratší vzdálenosti činí 2,469 Å, nejdelší intramolekulární vzdálenosti, které činí 2,790 Å, jsou téměř shodné s nejkratšími intermolekulárními, které činí 2,727 Å, resp. 2,743 Å). V diskutované struktuře jsou též zjevné elektrostatické interakce $\text{Se}\cdots\text{H}$, intramolekulární činí 2,727 Å a intermolekulární 3,353 Å. Na rozdíl od struktury $\text{Se}(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_4)_2$ nejsou ve struktuře $\text{Se}(\text{O}_2\text{C}_2(\text{CH}_3)_4)_2$ patrné tendence k tvorbě dimerů prostřednictvím $\text{Se}\cdots\text{O}$ interakcí. Stejně jako ve struktuře $\text{Se}(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_4)_2$ zaujímají pětičlenné cykly SeO_2C_2 obálkovou konformaci.



Obr. 40. Struktura spirosloučeniny $\text{Se}(\text{O}_2\text{C}_2(\text{CH}_3)_4)_2$. Methylové skupiny jsou pro větší přehlednost znázorněny šedou barvou [278].

Reakcí štavelanu stříbrného s chloridem seleničitým je možné připravit další spirosloučeninu $\text{Se}(\text{O}_2\text{C}_2\text{O}_2)_2$, v závislosti na přípravě buď jako adukt s molekulou 1,4-dioxanu nebo jako adukt s molekulou tetrahydrofuranu:

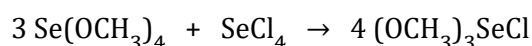


Kde D je molekula 1,4-dioxanu $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ nebo molekula tetrahydrofuranu $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$. Reakcí tetrahydrofuranátu $\text{Se}(\text{O}_2\text{C}_2\text{O}_2)_2 \cdot \text{OC}_4\text{H}_8$ v roztoku tetrahydrofuranu s pyridinem lze zaměnit solvátovou molekulu tetrahydrofuranu molekulou pyridinu za vzniku aduktu $\text{Se}(\text{O}_2\text{C}_2\text{O}_2)_2 \cdot \text{NC}_5\text{H}_5$ [275].

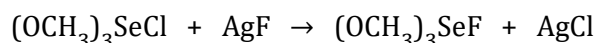
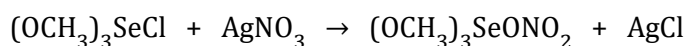
7.2. Deriváty tetraalkoxidů seleničitých

Byly popsány všechny možné případy těchto sloučenin, tj. monosubstituované trialkoxidy seleničité, disubstituované dialkoxidy seleničité a trisubstituované monoalkoxidy seleničité. V této kapitole budou diskutovány pouze ty sloučeniny, které vedle vazby Se–O–C neobsahují vazbu Se–C. Alkoxidy obsahující zároveň vazbu Se–C jsou uvedeny v kapitole 8.2. *Organoprvkové oxosloučeniny selenu v oxidačním stavu IV.*

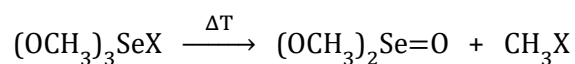
Reakcí tetraalkoxidu $\text{Se}(\text{OCH}_3)_4$ s chloridem seleničitým SeCl_4 lze připravit $(\text{OCH}_3)_3\text{SeCl}$:



Analogicky je možná i příprava $(\text{OCH}_3)_3\text{SeBr}$ [276]. Reakcí $(\text{OCH}_3)_3\text{SeCl}$ s dusičnanem stříbrným vzniká dusičnan, reakcí s fluoridem stříbrným pak příslušný fluorid:



Zatímco sloučeniny $(\text{OCH}_3)_3\text{SeONO}_2$, $(\text{OCH}_3)_3\text{SeCl}$ a $(\text{OCH}_3)_3\text{SeBr}$ jsou vysoce hygroskopické krystalické látky, $(\text{OCH}_3)_3\text{SeF}$ je netěkavá kapalina. Všechny uvedené sloučeniny jsou termicky nestabilní a je nutné je uchovávat při teplotách pod -10°C , při laboratorní teplotě dochází k pomalému rozkladu na estery kyseliny seleničité ve smyslu:



Kde X je halogen (F, Cl, Br) [276]. Reakcí $(\text{OCH}_3)_3\text{SeCl}$ s chloridem hlinitým vzniká $(\text{OCH}_3)_3\text{Se}^+\text{AlCl}_4^-$.

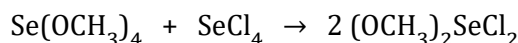
Tab. VIII. Průměrné hodnoty vlnočtů valenčních vibračních vazeb Se–O ve vybraných sloučeninách typu $(\text{OCH}_3)_3\text{SeX}$ dle [275]

skupina	sloučenina	$\nu_{\text{Se-O}} (\text{cm}^{-1})$
I	$\text{Na}[\text{Se}(\text{OCH}_3)_5]$	505
II	$\text{Se}(\text{OCH}_3)_4$	538
	$(\text{OCH}_3)_3\text{SeF}$	551*
	$(\text{OCH}_3)_3\text{SeC}_6\text{H}_5$	531**
III	$(\text{OCH}_3)_3\text{SeBr}$	591
	$(\text{OCH}_3)_3\text{SeCl}$	596
IV	$(\text{OCH}_3)_3\text{SeAlCl}_4$	632

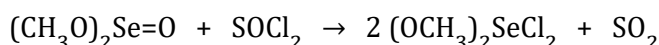
*do této hodnoty je započtena i příspěvek vazby $\nu_{\text{Se-F}}$ ** uvedeno pro úplnost, podrobněji viz kapitola 8.2. *Organoprvkové oxosloučeniny selenu v oxidačním stavu IV.*

Průměrné hodnoty vlnočtů valenčních vibrací vazeb Se–O vypovídají o síle, resp. délce, této vazby, což koresponduje se zařazením uvedených sloučenin do jednotlivých skupin. Nejnižší hodnoty je dosaženo u skupiny I, což je s ohledem na přítomnost pěti methoxo ligandů na centrálním atomu snadno pochopitelné. Nejvyšší hodnoty je naopak dosaženo v případě sloučeniny $(\text{OCH}_3)_3\text{Se}^+\text{AlCl}_4^-$, u níž lze očekávat iontový charakter a tudíž vazbu pouze tří methoxo ligandů na centrální atom Se^{IV} . Analogicky lze hovořit o kovalentním charakteru vazeb Se–F a Se–C ve skupině II a rostoucí iontové povaze vazeb Se–Br a Se–Cl ve skupině III. Je zjevné, že ve stejném směru roste i efektivní náboj na centrálním atomu Se^{IV} . Uvedené závěry jsou v souladu s fyzikálními vlastnostmi diskutovaných sloučenin [275].

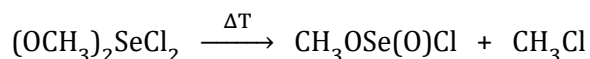
Z popsaných disubstituovaných dialkoxidů seleničitých obecného vzorce $(\text{OR})_2\text{SeX}_2$ je předmětem zájmu této kapitoly pouze sloučenina $(\text{OCH}_3)_2\text{SeCl}_2$ [275]. Uvedenou sloučeninu je možné připravit analogicky jako $(\text{OCH}_3)_3\text{SeCl}$, tedy reakcí s odpovídajícím množstvím chloridu seleničitého:



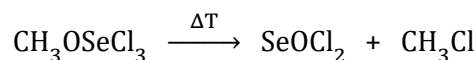
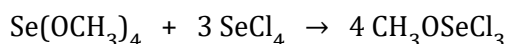
Alternativním způsobem přípravy je halogenace dimethylesteru kyseliny seleničité pomocí dichloridu thionylu podle rovnice:



Popsána byla i příprava sloučenin obecného vzorce $(\text{OR})_2\text{SeCl}_2$ reakcí odpovídajících dialkylesterů kyseliny seleničité s plynným chlorem v roztoku tetrachlormethanu [279]. Reakci však nelze použít pro syntézu dimethoxyderivátu [275]. Za laboratorní teploty je $(\text{OCH}_3)_2\text{SeCl}_2$ nestálý a rozkládá se:

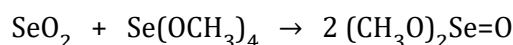
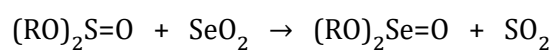
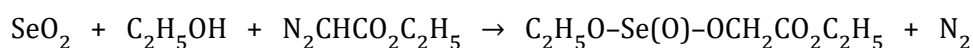
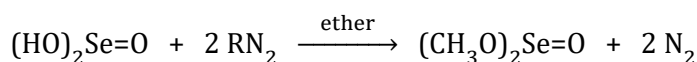
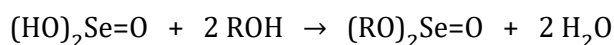
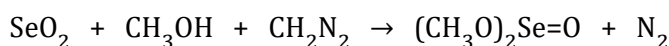
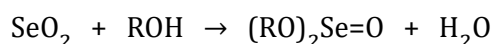


Stejně jako $(\text{OCH}_3)_3\text{SeCl}$ a $(\text{OCH}_3)_2\text{SeCl}_2$ lze i $\text{CH}_3\text{OSeCl}_3$ připravit reakcí s odpovídajícím množstvím chloridu seleničitého, látka je však nestabilní a za laboratorní teploty se rozkládá za vzniku dichloridu seleninylu:

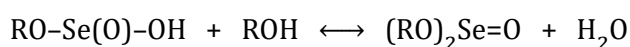
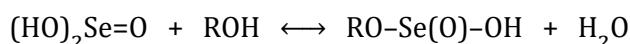


7.3. Estery kyseliny seleničité a jejich deriváty

Sloučeniny $(RO)_2Se=O$ s nižší molární hmotností jsou těkavé kapaliny, které je možné bez rozkladu destilovat. Na vlhkém vzduchu dýmají a rozkládají se. Těžší deriváty jsou za laboratorní teploty pevné krystalické látky. Existuje široká škála možností jejich přípravy, přičemž výchozími sloučeninami mohou být oxid seleničitý nebo kyselina seleničitá, estery kyseliny siřičité, tetraalkoxydy seleničité, případně i dichlorid seleninylu [275; 276; 280-283]. Popsány byly i některé další prekurzory, např. seleničitany nebo alkylseleničitany:

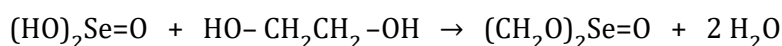
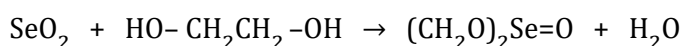


Kyselina seleničitá vytváří při reakcích s alkoholy příslušné estery, stejně jako v případě reakce alkoholů s oxidem seleničitým [283]. Tyto reakce jsou rovnovážné a lze je popsat následujícími rovnicemi:



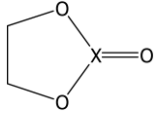
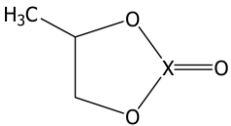
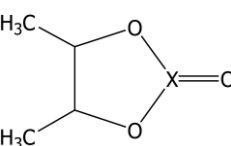
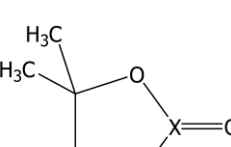
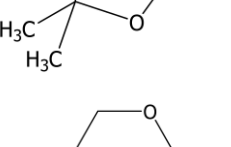
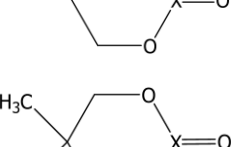
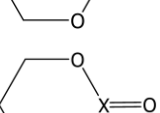
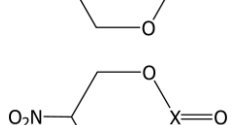
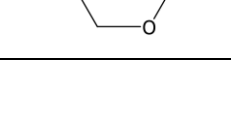

Rovnováhu lze posunout ve prospěch tvorby produktů odstraňováním vody z reakční směsi. Dimethylester kyseliny seleničité je možné připravit jeho azeotropickou destilací ze směsi oxidu seleničitého, kyseliny seleničité, methanolu a chloroformu.

Reakcí bifunkčních alkoholů (diolů) s oxidem seleničitým a kyselinou seleničitou lze připravit odpovídající cyklické estery kyseliny seleničité:

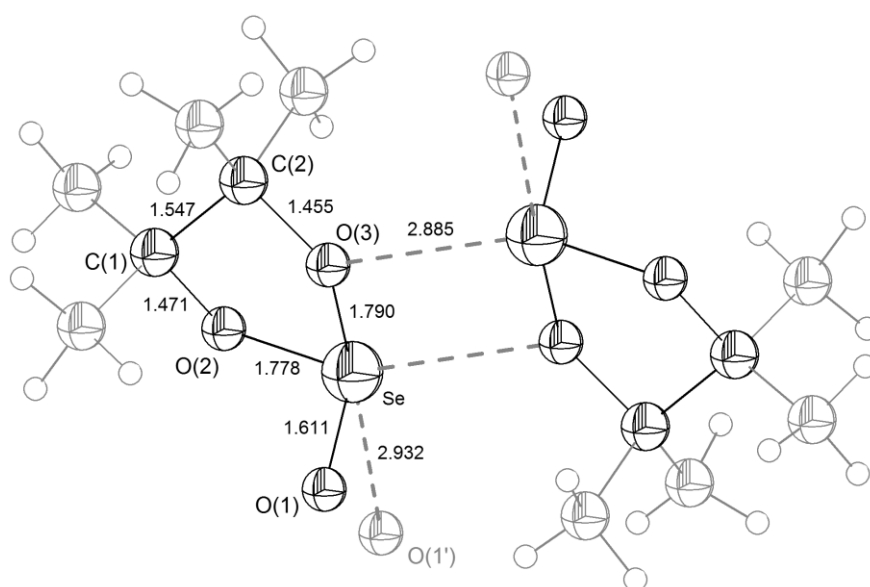


Jako první byla popsána příprava cyklických esterů s ethan-1,2-diolem, propan-1,3-diolem a butan-1,4-diolem [284]. Později byly připraveny i další cyklické estery kyseliny seleničité s pěti a šestičlennými cykly [285; 286]. Pokusy připravit acyklické meziproducty byly neúspěšné, z čehož je zřejmé, že při reakci dochází k velmi rychlému uzavření cyklu. Ze stejného důvodu se nepodařilo získat monosubstituované produkty hydrolyzou, na rozdíl od případu necyklických dialkylesterů.

Tab. IX. Dipólmomenty vybraných cyklických esterů kyseliny seleničité a jejich srovnání s analogickými estery kyseliny siřičité [286]

sloučenina	$\Delta\mu$ [D]		$\Delta\mu_S - \Delta\mu_{Se}$ [D]	přírůstek $\Delta\mu$ [D]	
	X=Se	X=S		X=Se	X=S
	3,31	3,65	0,34		
				0,23	0,19
	3,54	3,84	0,30		
				0,21	0,30
	3,75	4,14	0,39		
				0,36	0,40
	4,11	4,54	0,43	-	-
	2,50	3,60	0,90	-	-
	2,52	3,44	0,92	-	-
	1,96	2,84	0,88	-	-
	2,37	3,12	0,75	-	-

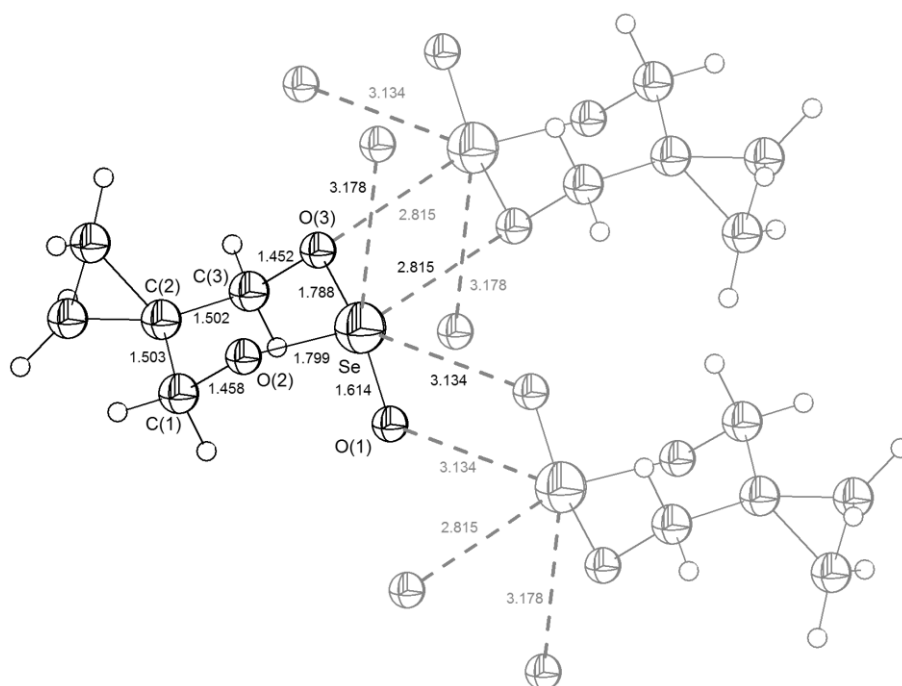
Studovány byly rovněž fyzikální vlastnosti cyklických esterů kyseliny seleničité, např. dipólmoment (Tab. IX) [286]. V případě esterů s pětičlennými cykly je zřejmé, stejně jako je tomu v případě analogických sloučenin síry, že přítomnost další methylové skupiny navázané na cyklus vede ke zvýšení dipólmomentu (přírůstek zhruba o 0,2 – 0,4 D). Tento jev je v souladu s kladným indukčním efektem methylové skupiny. Bez zajímavosti není ani skutečnost, že dipólové momenty esterů kyseliny seleničité s pětičlennými cykly jsou o přibližně 0,3 – 0,4 D nižší, než v případě analogických sloučenin síry. Hodnoty dipólových momentů esterů kyseliny seleničité s šestičlennými cykly jsou v porovnání s analogickými sloučeninami síry výrazně nižší (přibližně o 0,8 – 0,9 D).



Obr. 41. Molekulová struktura $((\text{CH}_3)_2\text{C})_2\text{O}_2\text{Se}=\text{O}$ s vyznačením intermolekulárních interakcí $\text{Se}\cdots\text{O}$ [285].

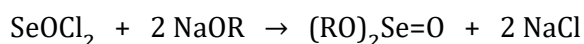
Velký přínos k chemii cyklických esterů kyseliny seleničité představuje především nedávno publikovaná rozsáhlá studie, v rámci které byly vybrané sloučeniny mimo určení krystalové a molekulové struktury charakterizovány i pomocí ^1H , ^{13}C a ^{77}Se NMR spektroskopie, infračervené a hmotnostní spektroskopie [287]. Koordinační okolí atomu selenu v cyklických esterech kyseliny seleničité je poměrně rozmanité, tato rozmanitost je determinována sterickými nároky substituentů na atomech uhlíku a rovněž jejich schopnostmi interakce s uskupením $\{\text{O}_2\text{Se}=\text{O}\}$. Z tohoto důvodu je v případech, kdy se jednotlivé molekuly nemohou k sobě vhodným způsobem orientovat, koordinační číslo atomu Se^{IV} nižší, např. jako je tomu v molekule $((\text{CH}_3)_2\text{C})_2\text{O}_2\text{Se}=\text{O}$, v níž je základní trigonálně pyramidální uspořádání $\{\text{AB}_3\text{E}\}$ atomu selenu deformováno dalšími interakcemi

jen minimálně (Obr. 41), byť tendence k tvorbě dimerů je evidentní a interakce $\text{Se}\cdots\text{O}$ jsou poměrně silné (2,885 Å a 2,932 Å) [285]. Naopak v případě, kdy se k sobě jednotlivé molekuly díky méně objemným substituentům mohou orientovat vhodnějším způsobem, je okolí atomu selenu bohatší na $\text{Se}\cdots\text{O}$ interakce, jako je tomu např. ve struktuře $(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{O}_2\text{Se}=\text{O}$, v níž je okolí atomu Se^{IV} deformovaně oktaedrické (Obr. 42) [287]. Obecně platí, že délka terminální $\text{Se}=\text{O}$ vazby činí v pětičlenných cyklech cyklických esterů kyseliny seleničité 1,78 – 1,80 Å a v cyklech esterů šestičlenných 1,60 – 1,61 Å. Vnitřní úhel $\text{O}–\text{Se}–\text{O}$ činí v pětičlenných cyklech okolo 90° , v šestičlenných je tento úhel poněkud větší a činí přibližně 96° [287].

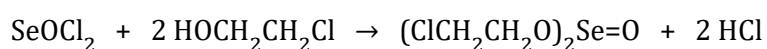


Obr. 42. Struktura $(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{O}_2\text{Se}=\text{O}$ s vyznačením intermolekulárních interakcí $\text{Se}\cdots\text{O}$ [287].

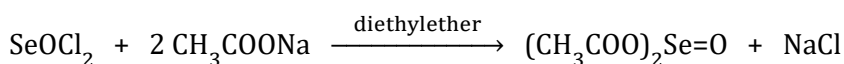
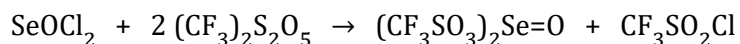
Výše diskutované metody přípravy alkylesterů kyseliny seleničité vycházely z využití oxidu seleničitého nebo kyseliny seleničité [275]. Estery kyseliny seleničité, a to nikoliv pouze organické, lze připravit i reakcí dichloridu seleninylu s vhodnými prekurzory [288]. Např. reakcí s alkoxidem sodným vzniká příslušný dialkylester kyseliny seleničité:



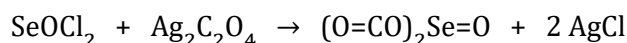
Analogicky probíhá reakce i s 2-chlorethanolem [289]:



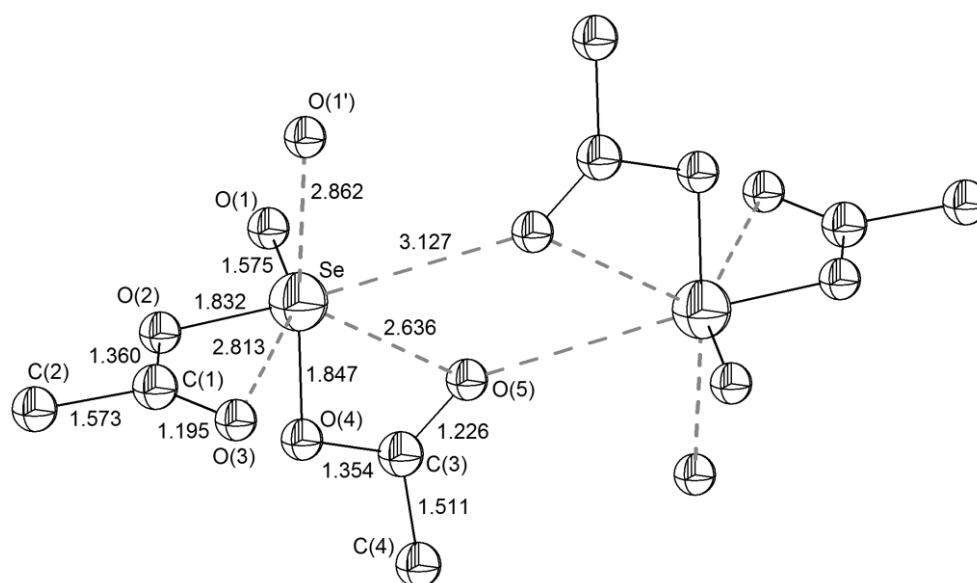
Reakcí anhydridu trifluormethansulfonové kyseliny s dichloridem seleninylu lze zaměnit atomy chloru navázané na seleninylové skupině za skupinu $-\text{SO}_3\text{CF}_3$ nebo za acetát $-\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$ [290-292]:



Obě látky, které byly podrobně spektroskopicky zkoumány, tvoří bezbarvé krystaly, citlivé vůči vzdušné vlhkosti, na vzduchu dýmající, charakteristicky zapáchající a rozkládající se na elementární selen. Reakcí $(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2\text{Se}=\text{O}$ s pyridinem lze připravit adukt $2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot (\text{CF}_3\text{SO}_3)_2\text{Se}=\text{O}$ [291]. Vedle diacetátu seleninylu $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Se}=\text{O}$ (Obr. 43), u něhož byla určena krystalová a molekulová struktura, byla rovněž publikována příprava cyklického esteru kyseliny seleničité (resp. oxalátu kyseliny seleničité, viz níže) o složení $(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Se}=\text{O}$ připraveného reakcí oxalátu stříbrného [292]:



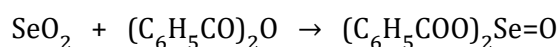
Sloučeniny typu $(\text{RC}(\text{O})\text{O})_2\text{Se}=\text{O}$ lze klasifikovat nejen jako estery kyseliny seleničité (např. výše uvedený diacetát seleninylu nebo oxalát seleninylu), ale rovněž jako acylderiváty seleninylu nebo též jako směsné anhydridy kyseliny seleničité a příslušné karboxylové kyseliny nebo příslušných karboxylových kyselin.



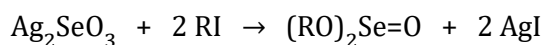
Obr. 43. Struktura diacetátu seleninylu $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Se}=\text{O}$ s vyznačením intermolekulárních interakcí mezi dvěma molekulami [291].

Struktura $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Se}=\text{O}$ vykazuje poměrně značnou míru neuspořádanosti, jedním z pravděpodobných důvodů této neuspořádanosti je možný obsah vedlejšího produktu o složení $\text{Cl}(\text{CH}_3\text{COO})\text{Se}=\text{O}$, přítomného v krystalové struktuře. Koordinační okolí atomu Se^{IV} odpovídá deformovanému oktaedrickému okolí s dalším ligandem nad jednou ze stěn (tzv. capped octahedra), tedy uspořádání $\text{AX}_3\text{Y}_3\text{Y}'\text{E}$ (Obr. 43).

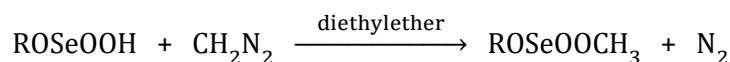
Podobně jako v případě syntézy $(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2\text{Se}=\text{O}$, byl i v případě zavedení benzoátu na seleninylovou skupinu využit anhydrid, výchozími látkami však v tomto případě byly oxid seleničitý a anhydrid kyseliny benzoové [293]:



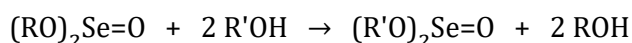
K dalším možnostem přípravy esterů kyseliny seleničité patří reakce seleničitanu stříbrného s alkyljodidy [294]:



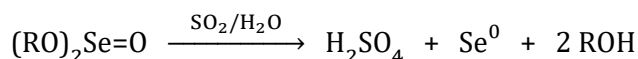
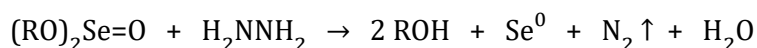
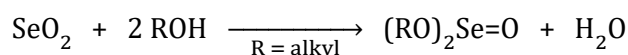
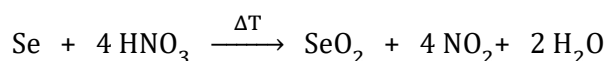
Pro přípravu nesymetrických methylalkylesterů kyseliny seleničité lze s výhodou využít reakce monoalkylseleničitanů s diazomethanem [275]:



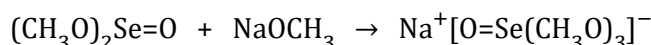
Dimethylestery a diethylestery kyseliny seleničité lze využít pro transesterifikační reakce, s jejichž pomocí lze připravit další, v podstatě libovolné, estery [283; 295]:



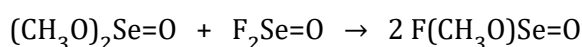
Možnost poměrně snadné přípravy esterů kyseliny seleničité o vysoké čistotě vedla k navržení metody pro přípravu vysoce čistého elementárního selenu (postup lze využít i pro získání vysoce čistého telluru) [296]. Při tomto způsobu přípravy může být výchozí látkou surový chalkogen nebo komerčně běžně dostupné sloučeniny jako oxid seleničitý nebo kyselina seleničitá. Elementární selen je převeden zahříváním s koncentrovanou kyselinou dusičnou na oxid seleničitý. Oxid seleničitý je následně převeden působením alkoholu nebo diolu na příslušný ester kyseliny seleničité, který je následně hydrazinem nebo oxidem siřičitým (případně řadou dalších vhodných redukčních činidel, např. thiomocovinou, hydrochinony, kyselinou askorbovou, glyoxalem apod.) redukován zpět na elementární selen o čistotě až 99,999 %:



Reakcí dialkylesterů kyseliny seleničité s alkalickými alkoxidy lze připravit komplexní soli, které jsou výsledkem nukleofilního ataku, např. [297]:



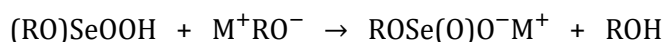
K derivátům alkylesterů kyseliny seleničité patří monohalogenderiváty obecného složení $\text{X}(\text{RO})\text{Se=O}$, kyseliny a jejich soli o složení $\text{ROSe}(\text{O})\text{OH}$ a $\text{ROSe}(\text{O})\text{O}^- \text{M}^+$ a amidestery kyseliny seleničité $\text{ROSe}(\text{O})\text{ONR}_2$ [275]. Nejsnazší metodou přípravy monohalogenderivátů alkylesterů kyseliny seleničité je reakce ekvimolárního množství dialkylesteru kyseliny seleničité a příslušného dihalogenu seleninylu [275; 298]:



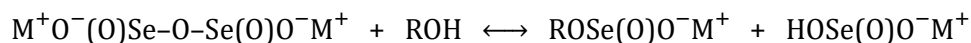
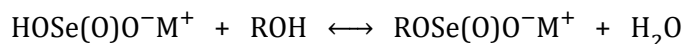
Tímto způsobem byly připraveny sloučeniny o složení $\text{X}(\text{RO})\text{Se=O}$, kde $\text{X} = \text{F}$ a zároveň $\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 nebo kde $\text{X} = \text{Cl}$ a zároveň $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ [279]. Reakcí ekvimolárních množství dibromidu seleninylu a methoxidu sodného byl připraven i bromderivát [275]:



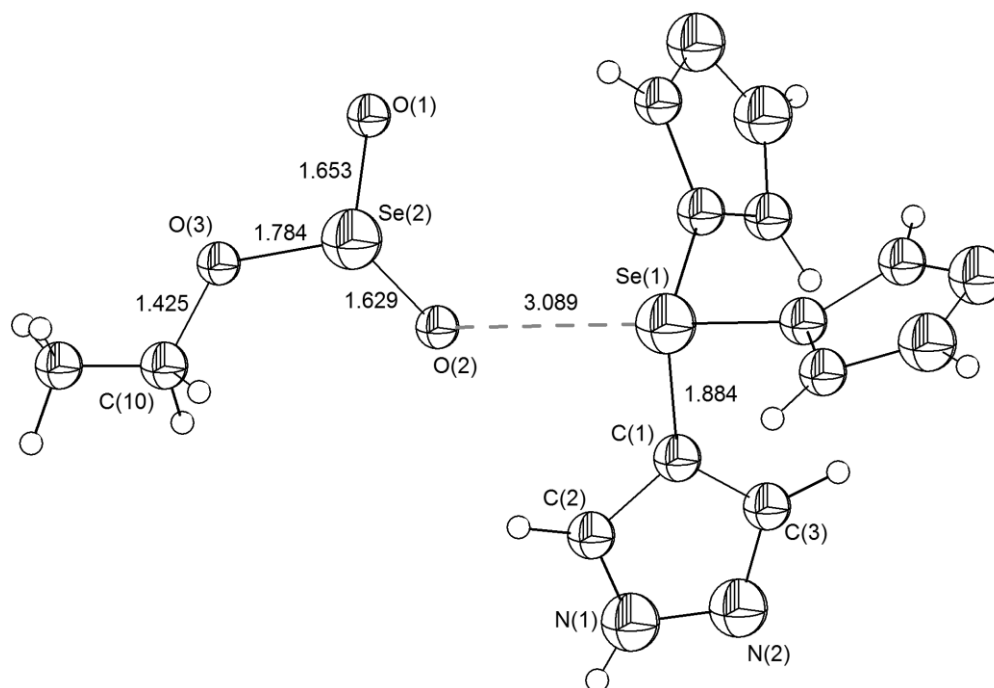
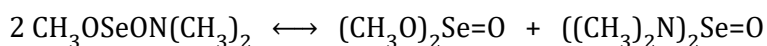
Soli obecného složení $\text{ROSe}(\text{O})\text{O}^- \text{M}^+$ lze připravit reakcí alkalických alkoxidů jednak s alkylseleničitými kyselinami v 1,4-dioxanu nebo s roztokem oxidu seleničitého v alkoholech a nebo s roztoky dialkylesterů kyseliny seleničité a vody (1 : 1) v alkoholech [299]. Podstatou uvedených postupů je reakce:



Alkalické alkylseleničitany lze izolovat srážením pomocí 1,4-dioxanu z roztoků hydrogenseleničitanů nebo diseleničitanů v alkoholech [299]. V těchto roztocích se uplatňují rovnovážné reakce:



Poměrně nedávno byl strukturně charakterizován methylseleničitan draselný $\text{CH}_3\text{OSe(O)O}^{-}\text{K}^{+}$ [300]. Izolován a strukturně charakterizován byl i zajímavý ethylseleničitan, jehož náboj je kompenzován komplexním kationtem $[(\text{NNH}(\text{CH}_2)\text{C})_3]\text{Se}^{+}$ (Obr. 44) [301]. Mezi atomem selenu Se^{II} v kationtu $[(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)_3]\text{Se}^{+}$ a terminálním atomem kyslíku v aniontu $\text{CH}_3\text{OSe(O)O}^{-}$ se uplatňuje interakce $\text{Se}\cdots\text{O}$ (3,089 Å), která je menší než součet van der Waalsových poloměrů. Vzhledem k existenci vazby Se–C v kationtu $[(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)_3]\text{Se}^{+}$ lze sloučeninu klasifikovat i jako organoprvkovou sloučeninu Se^{II} . Rovnovážné reakce, jaké se uplatňují v roztocích alkalických alkylseleničitanů uvedených výše, se uplatňují i v roztocích ROSe(O)ONR_2 , konkrétně [302]:



Obr. 44. Struktura sloučeniny $[(\text{NNH}(\text{CH}_2)_2\text{C})_3]\text{Se}^{+}[\text{CH}_3\text{OSe(O)O}]^{-}$ s vyznačením interakce $\text{Se}^{\text{II}}\cdots\text{O}$ mezi dvěma diskretními ionty [301].

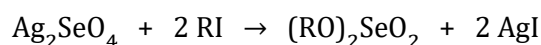
7.4. Estery kyseliny selenové a jejich deriváty

Strukturně charakterizovaných sloučenin Se^{VI} odpovídajících strukturnímu typu $(\text{RO})_2\text{SeO}_2$ (a sloučenin od nich odvozených) je výrazně méně, než analogických sloučenin Se^{IV} odpovídajících obecnému složení $(\text{RO})_2\text{SeO}$. Přesto nelze říci, že by chemii esterů kyseliny selenové nebyla v minulosti věnována dostatečná pozornost. Většina starších prací je však, s ohledem na dobu svého vzniku, značně omezena tehdy reálně možným a dostupným výběrem analýz a technik, používaných k identifikaci a charakterizaci připravených sloučenin. V současnosti jsou pak tyto poznatky poměrně nekriticky přijímány a nejsou příliš často revidovány, především v této oblasti velmi citelně chybí dostatek rentgenostrukturních dat. Vzhledem k tomu, že některé dřívější studie a závěry v nich uvedené později neobstály při konfrontaci s výsledky komplexnějších analýz, podpořených především pokročilými NMR studiemi nebo rentgenovou strukturní analýzou, je na místě přejímat závěry dřívějších prací s jistou opatrností.

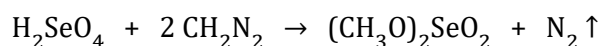
Struktura dialkylesterů kyseliny selenové $(\text{RO})_2\text{SeO}_2$ i dialkylesterů kyseliny seleničité $(\text{RO})_2\text{SeO}$ kde $\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 , $n\text{-C}_3\text{H}_7$ a $n\text{-C}_4\text{H}_9$ byla studována s využitím vibrační spektroskopie [303]. Dialkylestery kyseliny selenové použité pro studium struktury byly v uvedené práci připraveny ozonizací odpovídajících dialkylesterů kyseliny seleničité $(\text{RO})_2\text{SeO}$ [304]. Potřebné dialkylestery kyseliny seleničité byly získány reakcí oxidu stříbrného s odpovídajícími sloučeninami o složení $(\text{RO})_2\text{SeBr}_2$ v methanolu.

Podobně jako v případě alkylesterů kyseliny seleničité a jejich derivátů, je i v případě alkylesterů kyseliny selenové popsána řada metod jejich přípravy. K nejvýznamnějším postupům přípravy dialkylesterů kyseliny selenové patří jejich syntéza s využitím selenanu stříbrného, kyseliny selenové a oxidu selenového. Podobně jako v případě analogických sloučenin Se^{IV} lze s výhodou využít i transesterifikačních reakcí [275].

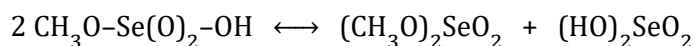
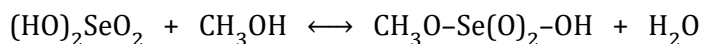
Reakce selenanu stříbrného s alkyljodidy představuje oblíbenou a rozšířenou metodu přípravy alkylesterů kyseliny selenové [288; 305-307]:



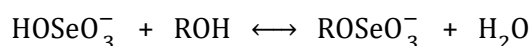
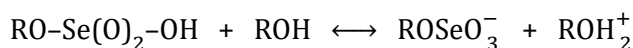
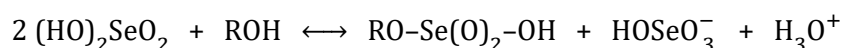
Kyselina selenová reaguje s diazomethanem za vzniku dimethylesteru kyseliny selenové:



Dimethylester kyseliny selenové lze připravit i reakcí s methanolem, reakční systém lze popsat pomocí následujících rovnovážných reakcí, podobně jako v případě reakce kyseliny seleničité s alkoholy [66]:

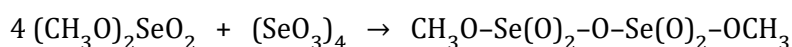


Pomocí Ramanovy spektroskopie byly podrobněji studovány rovnovážné reakce, bylo zjištěno, že rovnováhy ustavující se v reakční směsi jsou mnohem komplexnější. Na základě těchto studií se jako pravděpodobné jeví, že alkylselenová kyselina esterifikaci působením alkoholu nepodléhá a dialkylester kyseliny selenové vzniká reakcí dvou molekul alkylselenové kyseliny (viz výše). V případě vyšší koncentrace alkoholu se ve významné míře uplatňují tyto reakce:

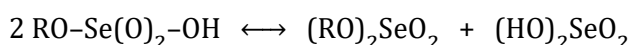
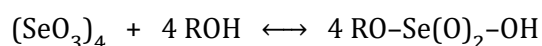


Ke vzniku dimethylesteru kyseliny selenové dochází i při reakci oxidu selenového s dimethyletherem [66]. Primárním produktem této reakce je adukt $((\text{CH}_3)_2\text{O})_2\cdot\text{SeO}_3$ (viz kap. 3.2. *Donor-akceptorní sloučeniny oxidu selenového*), původní zpráva o izolaci této adiční sloučeniny je však založena na mylných předpokladech a tudíž i některé závěry v práci uvedené je třeba přijímat kriticky a s opatrností [34]. Rovnováhy probíhající v těchto systémech byly studovány s využitím Ramanovy spektroskopie a ^1H , ^{13}C a ^{77}Se NMR spektroskopie [43; 64; 66]. Na základě novějších studií je zřejmé, že případě reakcí dialkyletherů s oxidem selenovým se rovnováh mimo výše uvedených specií zpočátku aktivně účastní i samotný adukt. Povaha těchto reakcí značně závisí na teplotě, stabilita aduktu rychle klesá s rostoucí teplotou. V souladu se závěry uvedenými v dřívějších studiích je v případě dostatečné koncentrace methanolu konečným produktem dimethylester kyseliny selenové. Pokud je ale v přítomnosti ještě dílem nezreagovaného oxidu selenového oddestilován dimethylether, lze s jistou dávkou opatrnosti získat relativně stabilní směs dimethylesteru kyseliny selenové a dimethylesteru kyseliny diselenové. Tato směs se explosivně rozkládá díky nestabilitě dimethylesteru kyseliny diselenové i vlivem nepatrného mechanického impulsu [64]. Čistý dimethylester kyseliny diselenové

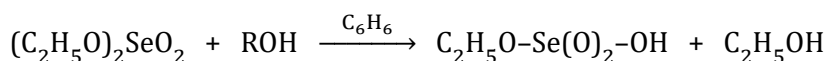
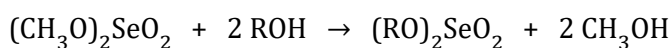
$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Se}_2\text{O}_5$ lze připravit reakcí oxidu selenového a dimethylesteru kyseliny selenové v molárním poměru komponent (1 : 1) [308]:



Analogické reakce jako v případě reakcí oxidu selenového s dialkylethery probíhají i v případě reakcí oxidu selenového s alkoholy [275]:

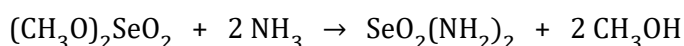


Vyšší dialkylestery kyseliny selenové lze získat transesterifikací dimethylesteru nebo diethylesteru kyseliny selenové, reakce však neprobíhají bez obtíží [66]:



Poměrně zajímavé poznatky přineslo studium hydrolyzy dimethylesteru kyseliny selenové. Bylo zjištěno, že první methoxidová skupina podléhá odštěpení rychleji, zatímco druhá je odštěpována citelně pomaleji [309]. Zatímco v případě hydrolyzy dimethylesteru kyseliny sírové dochází během hydrolyzy ke štěpení vazby C–O, v případě dimethylesteru kyseliny selenové je štěpena vazba Se–O. Důvodem je vyšší pevnost vazby S–O a zároveň i její menší polarita. Na průběh hydrolyzy dialkylesterů kyseliny selenové nemá vliv pH [275].

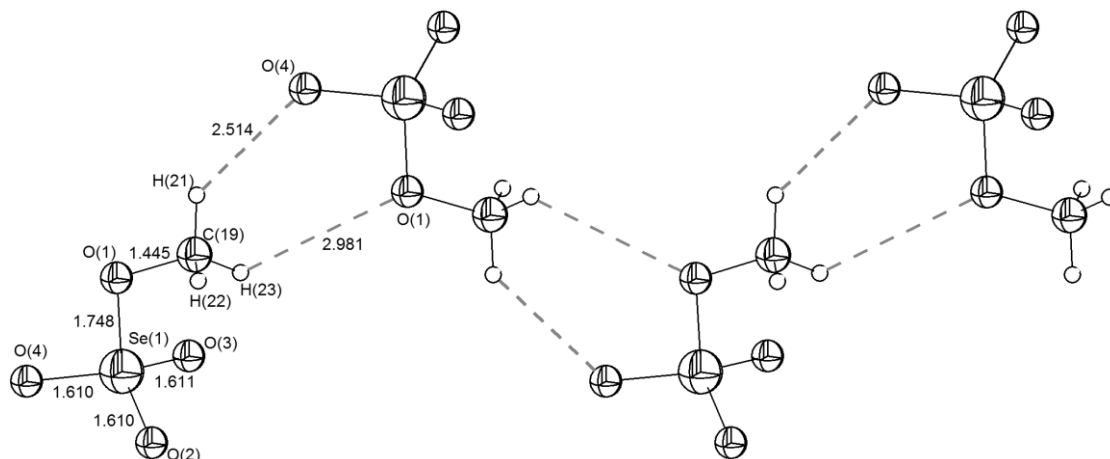
Analogické je chování dimethylesteru kyseliny selenové i vůči amoniaku. V kapalném amoniaku vzniká z dimethylesteru kyseliny selenové diamid selenonylu $\text{SeO}_2(\text{NH}_2)_2$ ve smyslu rovnice [310]:



Stejně jako v případě hydrolyzy, dochází i zde ke štěpení vazby Se–O (za stejných podmínek se v případě dimethylesteru kyseliny sírové štěpí vazba C–O).

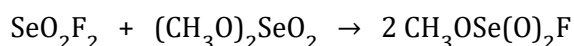
Dimethylester kyseliny selenové tvoří adukty s pyridinem $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot (\text{CH}_3\text{O})_2\text{SeO}_2$ a trimethylaminem $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot (\text{CH}_3\text{O})_2\text{SeO}_2$. Tyto adukty rychle přesmykují na stabilnější soli o složení $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NCH}_3]^+[\text{CH}_3\text{OSeO}_3]^-$, resp. $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[\text{CH}_3\text{OSeO}_3]^-$ [311]. Schopnost poměrně snadné tvorby aniontů ROSeO_3^- již byla diskutována výše v rámci rovnovážných reakcí. Strukturu aniontu $\text{CH}_3\text{OSeO}_3^-$ se podařilo určit v rámci iontové biomimetické

sloučeniny $[C_{18}H_{20}BrN_2]^+[CH_3OSeO_3^-]$ (struktura aniontu viz Obr. 45). Tato sloučenina, podobně jako některé sloučeniny diskutované v kap. 8.1. *Organoprvkové oxosloučeniny selenu v oxidačním stavu II* nebo kap. 8.2. *Organoprvkové oxosloučeniny selenu v oxidačním stavu IV*, byla zkoumána v rámci studia sloučenin s vlastnostmi a chováním obdobným glutathion peroxidáze [312].

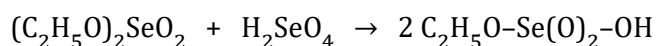


Obr. 45. Řetězce aniontů $CH_3OSeO_3^-$ ve struktuře $[C_{18}H_{20}BrN_2]^+[CH_3OSeO_3^-]$ spojené vzájemně vodíkovými můstky [312].

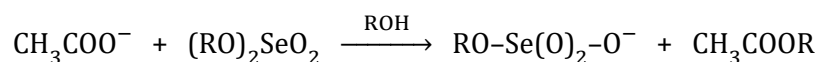
Izolovány byly i některé deriváty dialkylesterů kyseliny selenové, např. náhradou alkylu za halogen vznikají monohalogenderiváty alkylesterů kyseliny seleničité, např. byl připraven fluorid methylselenové kyseliny [313]:



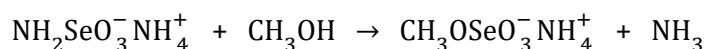
Monoalkylselenové kyseliny lze nejnáze připravit reakcí příslušného dialkylesteru kyseliny selenové s kyselinou selenovou:



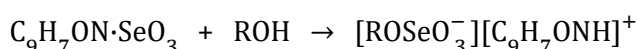
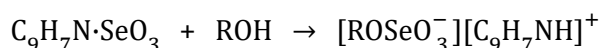
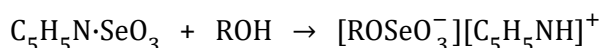
Soli monoalkylselenové kyseliny lze připravit např. reakcí [307]:



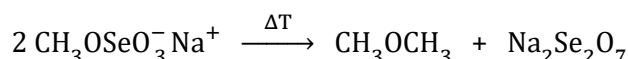
Další alternativou je jejich příprava ze solí kyseliny amidoselenové [314]:



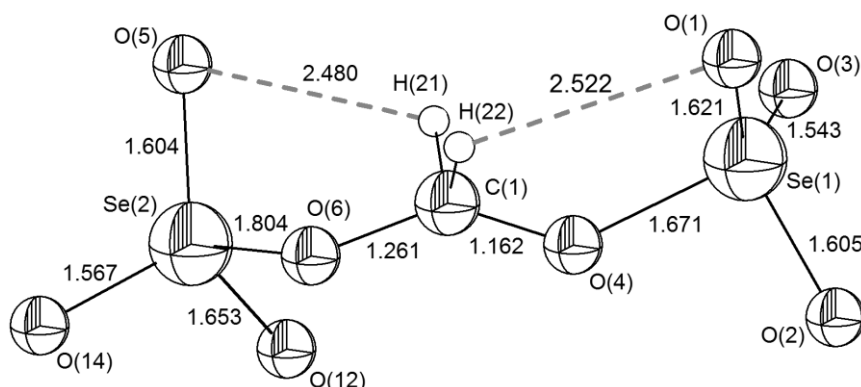
Soli s organickými bázemi lze připravit alkoholózou příslušných aduktů oxidu selenového, např. s pyridinem, chinolinem a 8-hydroxychinolinem [58]:



Alkalické alkylselenáty jsou termicky nestabilní a působením tepla se rozkládají na příslušné alkalické diselenany [307]:



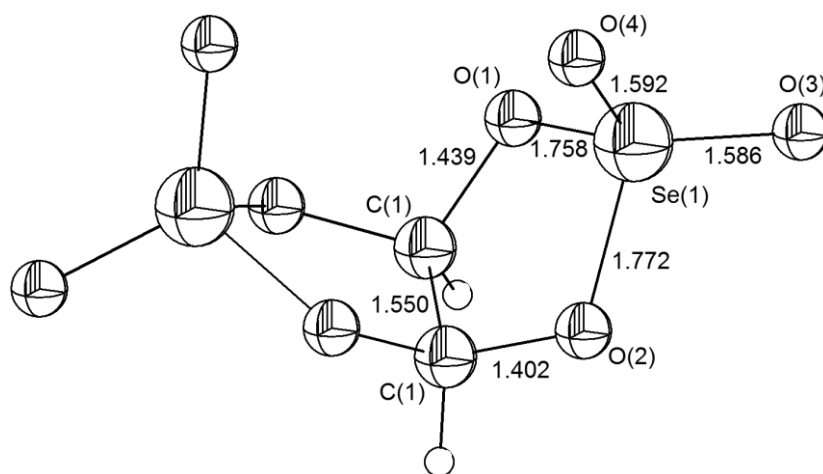
Zajímavou sloučeninou je $3[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}^+][\text{O}_3\text{SeO}-\text{CH}_2-\text{OSeO}_3]^{2-}[\text{HSeO}_4^-]$ v němž jsou dvě $\{\text{O}_4\text{Se}\}$ jednotky spojené methylenovým můstkem [315]. Uvedená sloučenina s methylen bis(selenátovým) aniontem (Obr. 46) byla zkoumána v rámci studia alkylace anorganických oxosloučenin v souvislosti s poškozováním DNA.



Obr. 46. Struktura methylen bis(selenátového) aniontu $[\text{O}_3\text{SeO}-\text{CH}_2-\text{OSeO}_3]^{2-}$ ve sloučenině $3[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}^+][\text{O}_3\text{SeO}-\text{CH}_2-\text{OSeO}_3]^{2-}[\text{HSeO}_4^-]$ [315].

V chemii esterů kyseliny selenové po dlouhou dobu chyběly analogické cyklické estery, jaké jsou známy v případě Se^{IV} . Teprve nedávno byly sloučeniny tohoto typu zaznamenány jako produkty rozkladných reakcí, k nimž dochází při reakci oxidu selenového s 1,4-dioxanem [25; 64]. Sloučenina $\text{O}_2\text{SeO}_2(\text{CH})_2\text{O}_2\text{SeO}_2\cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ (Obr. 47) se vylučuje ve formě krystalů jako minoritní produkt z reakční směsi po několika dnech. Vzniklé krystaly byly manuálně odebrány z reakční směsi a sloučenina byla charakterizována rentgenovou strukturní analýzou a Ramanovou spektroskopií. Pokusy o její izolaci bez solvátových molekul 1,4-dioxanu však nebyly úspěšné a vedly ke spontánnímu rozkladu. Analogická sloučenina obsahující atomy síry byla popsána již dříve, bývá označována jako glyoxal sulfát, o její struktuře však v odborné literatuře panují dohady s ohledem na její konformaci [316; 317].

Krystalová struktura $O_2SeO_2(CH)_2O_2SeO_2 \cdot 2C_4H_8O_2$ je tvořena vrstvami 1,4-dioxanu a vrstvami esteru. Ve vrstvách jsou molekuly esteru $O_2SeO_2(CH)_2O_2SeO_2$ navzájem spojeny interakcemi $Se \cdots O$ v nekonečné "zig-zag" řetězce (3,133 Å). Mezi solvatačními molekulami 1,4-dioxanu a atomy Se^{VI} je interakce ještě silnější, vzdálenost $Se \cdots O$ činí 2,826 Å. Díky těmto interakcím je základní tetraedrické koordinační okolí atomu Se^{VI} bohatší, v blízkém okolí atomu Se^{VI} se nachází další dva atomy kyslíku a koordinační okolí atomu selenu tedy odpovídá deformovanému ψ -oktaedrickému uspořádání. Podrobnější rozbor vazebné situace v $O_2SeO_2(CH)_2O_2SeO_2 \cdot 2C_4H_8O_2$ i návrh reakčního schématu objasňujícího vznik této sloučeniny nalézt v Příloze II.

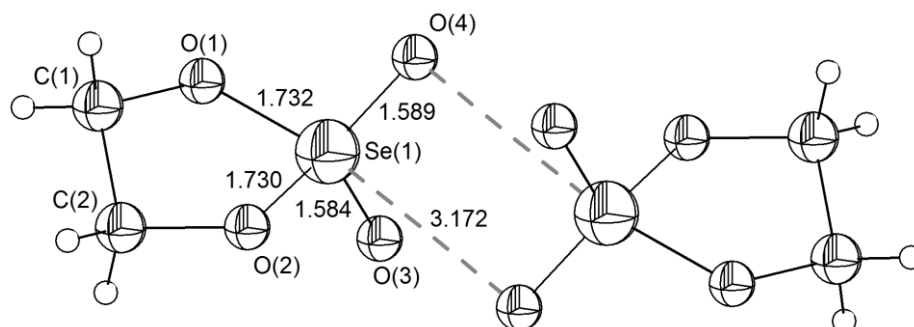


Obr. 47. Struktura bicyklického esteru kyseliny selenové $O_2SeO_2(CH)_2O_2SeO_2$. Solvatační molekuly 1,4-dioxanu byly pro přehlednost vynechány [25; 64].

Ve stejném reakčním systému, tedy v reakčním systému 1,4-dioxanu s oxidem selenovým, byl zachycen i další cyklický ester kyseliny selenové o složení $C_2H_4O_2SeO_2$. Uvedenou sloučeninu lze získat sublimací za mírně zvýšené teploty ze sklovitého produktu připraveného zahuštěním reakční směsi po několika hodinách od smísení reakčních komponent [25; 64]. Podobně jako v případě prvně uvedeného cyklického esteru, je i $C_2H_4O_2SeO_2$ produktem minoritním, který má rovněž obdobu v chemii sloučenin síry, známou též jako ethylen sulfát [317; 318]. Uvedené analogické sloučenině $C_2H_4O_2SO_2$ byla věnována značná pozornost, byla podrobně spektroskopicky analyzována a je známa její krystalová a molekulová struktura [319-321].

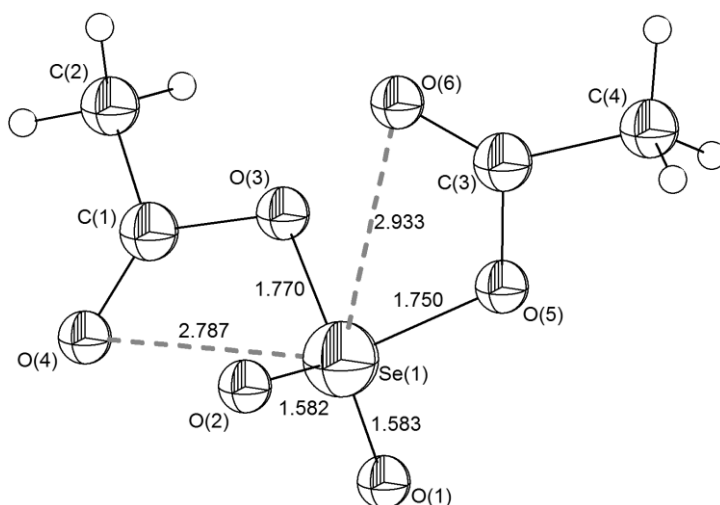
Ve struktuře $C_2H_4O_2SeO_2$ tvoří molekuly cyklického esteru dimery prostřednictvím interakcí $Se \cdots O$ (Obr. 48). Okolí atomu Se^{VI} je deformovaně ψ -trigonálně bipyramidální. Pětičlenný cyklus zaujímá tzv. položidličkovou konformaci, která je pro většinu sloučenin

s pětičlenným cyklem výhodnější než konformace obávková [25; 64]. Podrobnější informace o $C_2H_4O_2SeO_2$ lze nalézt v Příloze II.



Obr. 48. Struktura cyklického esteru kyseliny selenové $C_2H_4O_2SeO_2$ se znázorněním intermolekulárních interakcí $Se \cdots O$ [25; 64].

V rámci studia donor-akceptorních sloučenin oxidu selenového s organickými donory byla studována i reakce oxidu selenového s anhydridem kyseliny octové [34; 69; 322]. Oxid selenový se v acethydridu kyseliny octové rozpouští za vzniku bezbarvého roztoku, z něhož nelze oddestilováním kapalnou fázi získat zpět. V reakčním systému se předpokládá vznik donor-akceptorního aduktu, ten se však nepodařilo izolovat a zachytit se podařilo až produkt jeho pravděpodobného rozkladu, diacetát selenonylu $(CH_3COO)_2SeO_2$. V molekule této sloučeniny se uplatňují intramolekulární interakce $Se \cdots O$ (2,787 Å a 2,933 Å). Tyto interakce rozšiřují tetraedrickou koordinaci Se^{VI} (Obr. 49). Podrobnější rozbor vazebné situace v $(CH_3COO)_2SeO_2$ i předpokládané reakční schéma objasňující vznik této sloučeniny nalézt v Příloze III.



Obr. 49. Struktura diacetátu selenonylu $(CH_3COO)_2SeO_2$ s vyznačením intramolekulárních interakcí [69; 322].

8. Organoprvkové oxosloučeniny selenu

Na rozdíl od předchozí kapitoly (kap. 7. *Sloučeniny obsahující řetězec Se–O–C*), v níž byly diskutovány oxosloučeniny selenu obsahující organický řetězec bez přímé vazby uhlíku na selen (tj. sloučeniny s motivem Se–O–C), je tato kapitola věnována organoprvkovým oxosloučeninám selenu, tedy sloučeninám, které jsou formálně analogické sloučeninám organokovovým a které ve své struktuře mimo přímé vazby atomu selenu na atom uhlíku mají i vazbu Se–O, tj. sloučeniny s vazebným motivem C–Se–O.

Teoreticky je možné uvažovat existenci následujících organoprvkových oxosloučenin selenu:

- v případě Se^{II} sloučeniny s motivem R–Se–OH nebo R–Se–OR
- v případě Se^{IV} sloučeniny $\text{R}_2\text{Se}=\text{O}$, $\text{R}_2\text{Se}(\text{OH})_2$, $\text{R}_2\text{Se}(\text{OH})(\text{OR})$, $\text{R}_2\text{Se}(\text{OR})_2$, R–Se(O)OH a R–Se(O)OR
- v případě sloučenin Se^{VI} pak teoreticky připadají v úvahu sloučeniny $\text{R}_4\text{Se}=\text{O}$, $\text{R}_3\text{Se}(\text{O})\text{OH}$, $\text{R}_3\text{Se}(\text{O})\text{OR}$, R_2SeO_2 , $\text{R}_2\text{Se}(\text{O})(\text{OH})_2$, $\text{R}_2\text{Se}(\text{O})(\text{OH})(\text{OR})$, $\text{R}_2\text{Se}(\text{O})(\text{OR})_2$, R–Se(O)₂OH, R–Se(O)₂OR, R–Se(O)(OH)₃, R–Se(O)(OH)₂(OR), R–Se(O)(OH)(OR)₂ a R–Se(O)(OR)₃

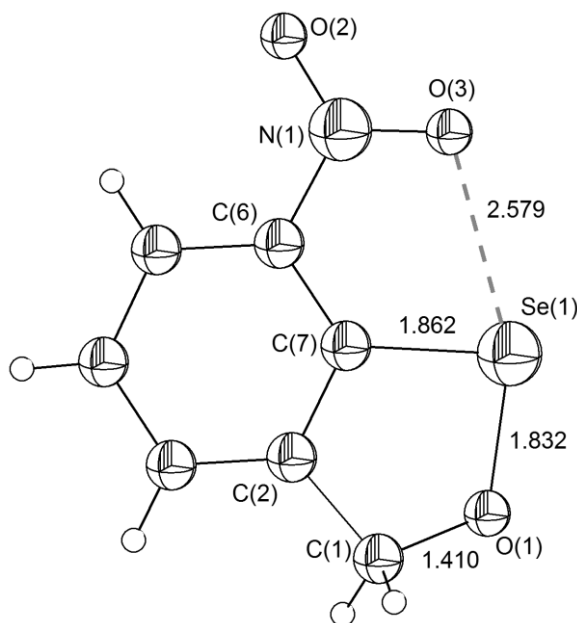
Zatímco v případě sloučenin Se^{II} a Se^{IV} lze konstatovat, že byla prokázána existence v podstatě všech výše uvedených uvažovaných typů sloučenin (a dokonce i některých dalších), v případě sloučenin Se^{VI} je situace diametrálně odlišná, strukturně charakterizován byl pouze omezený počet sloučenin typu R_2SeO_2 , minimálně jsou zastoupeny sloučeniny typu R–Se(O)₂OH a $\text{R}_2\text{Se}(\text{O})(\text{OR})_2$. Zdaleka nejpočetnější skupinou organoprvkových oxosloučenin selenu jsou tedy, zcela dle očekávání, sloučeniny selenu v oxidačním stavu IV.

8.1. Organoprvkové oxosloučeniny selenu v oxidačním stavu II

Strukturně charakterizovaných oxosloučenin selenu, v nichž se selen nachází v oxidačním stavu Se^{II} a zároveň se váže na atom uhlíku, existuje omezené množství.

Poměrně často se jedná o heterocyklické sloučeniny, které v pětičlenném cyklu obsahují motiv –C– Se^{II} –O–C– (ve výše uvedeném přehledu tedy odpovídají motivu R–Se–OR).

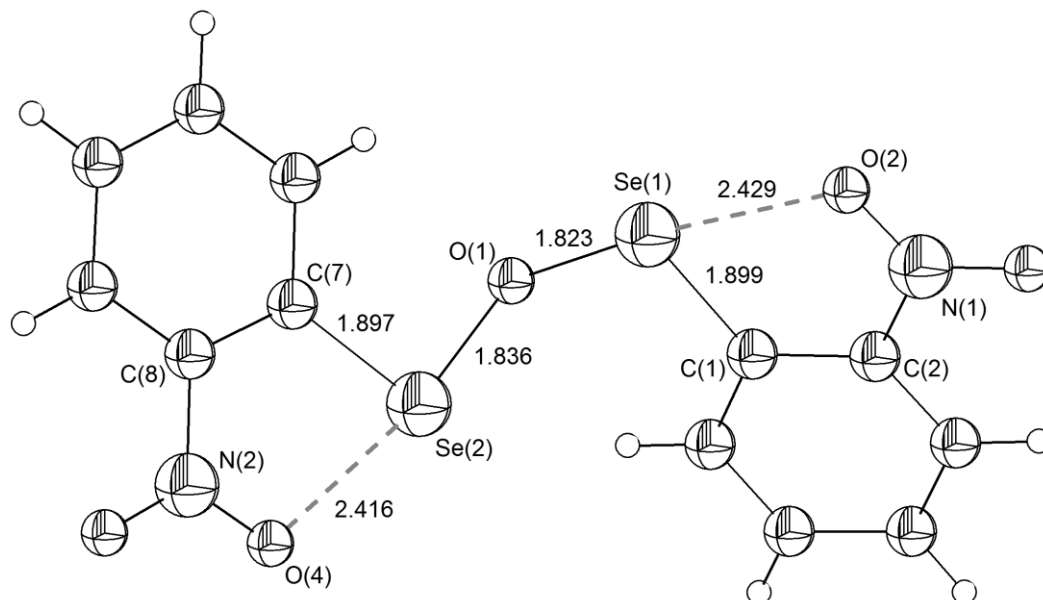
Připraveny byly např. bicycklické sloučeniny $((\text{CH}_3)_3\text{C})\text{C}_9\text{H}_5\text{NO}_4\text{Se}$ [323], $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_3\text{Se}$ (Obr. 50) [324], $(\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Se})_2\text{O}$ [325], $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_4\text{Se}$ [324], $(\text{C}_7\text{H}_4\text{NO}_3\text{Se})_2\text{O}$ [324], $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{Se}$ [326], $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Se}$ [326] nebo sloučeniny s můstkem $-\text{Se}-\text{O}-\text{Se}-$, např. $(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{Se})_2\text{O}$ (Obr. 51) [324] nebo $(\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{NSe})_2\text{O}\cdot\text{CHCl}_3$ [327]. V případě, že se v blízkosti Se^{II} nalézá donorní skupina (např. NO_2 skupina jako je tomu u sloučeniny $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_3\text{Se}$), uplatňují se ve struktuře intramolekulární interakce $\text{Se}^{\text{II}}\cdots\text{O}$. Tento strukturní motiv je u sloučenin Se^{II} velmi častý, přičemž se neomezuje pouze na interakci $\text{Se}\cdots\text{O}$, ale např. i na $\text{Se}\cdots\text{N}$ nebo $\text{Se}\cdots\text{Se}$. [328] Sloučenin s některým z uvedených uspořádání bylo strukturně charakterizováno velké množství a jejich podrobná diskuse je zcela mimo rámec předkládané práce [329-335]. U některých z těchto sloučenin byla studována jejich biologická antioxidační aktivita, neboť mechanismus jejich oxidace a následné redukce je analogický jako v případě selenoenzymu glutathion peroxidázy (podrobněji viz kap. 10. *Biologický význam oxosloučenin selenu*) [324]. Výše uvedená snaha atomu selenu rozšířit svoji koordinační sféru a zvýšit své koordinační číslo vypovídá o koordinační nevysycenosti těchto sloučenin a je zároveň i vysvětlením jejich vysoké antioxidační aktivity.



Obr. 50. Molekulová struktura $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_3\text{Se}$ s vyznačením interakce $\text{Se}\cdots\text{O}$ [324].

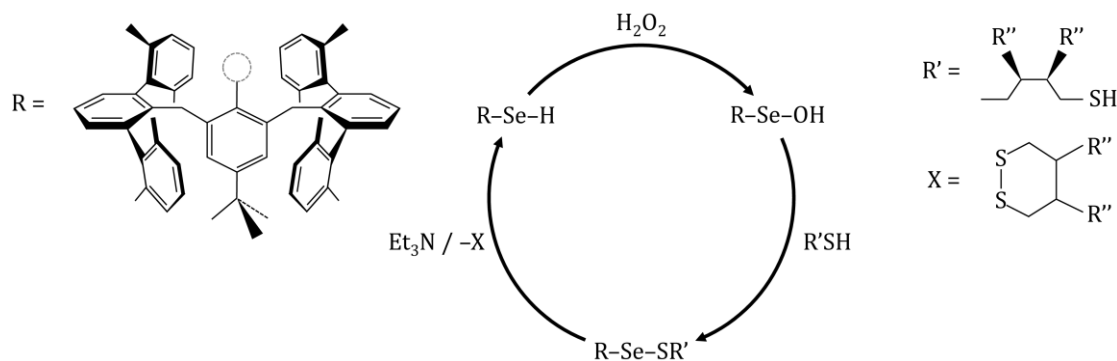
Sloučeniny charakterizované obecným vzorcem $\text{R}-\text{Se}-\text{O}-\text{H}$ byly připraveny se značně objemnými organickými zbytky, které skupinu $-\text{Se}-\text{O}-\text{H}$ stericky chrání ze všech stran vytvořením objemné kavity [336; 337]. Rovněž tento typ sloučenin přitahuje pozornost

především s ohledem na studium procesů analogickým oxidačně-redukčním dějům probíhajícím v živých soustavách v souvislosti s antioxidačním stresem. Mezi oxosloučeniny Se^{II} náleží též sloučenina s motivem R-Se(OH)-Se(OH)-R [338].



Obr. 51. Molekulová struktura $(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{Se})_2\text{O}$ [324].

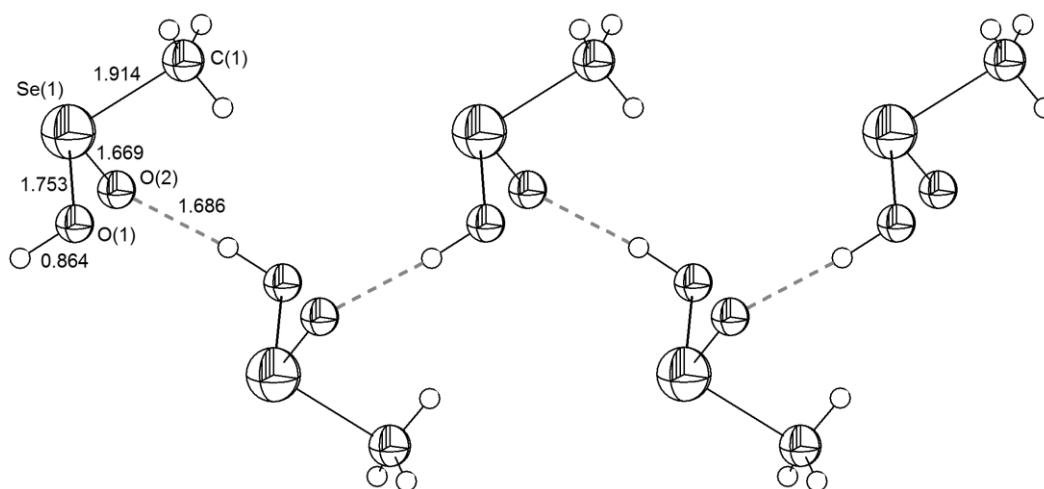
V případě výše uvedené sloučeniny se skupinou $-\text{Se-OH}$ chráněnou stericky značně objemnými substituenty byl napodoben proces, k němuž dochází v živých organizmech v rámci katalytického cyklu glutathion peroxidázy [337]. Pomocí peroxidu vodíku byla $-\text{SH}$ skupina oxidována na skupinu $-\text{Se-OH}$. K redukci této skupiny zpět na výchozí selenol $-\text{SH}$ lze použít 1,4-dithiol a následnou reakci vzniklého meziproductu $-\text{Se-SR}$ s terciárním aminem (Obr. 52):



Obr. 52. Napodobení katalytického cyklu glutathion peroxidázy [337].

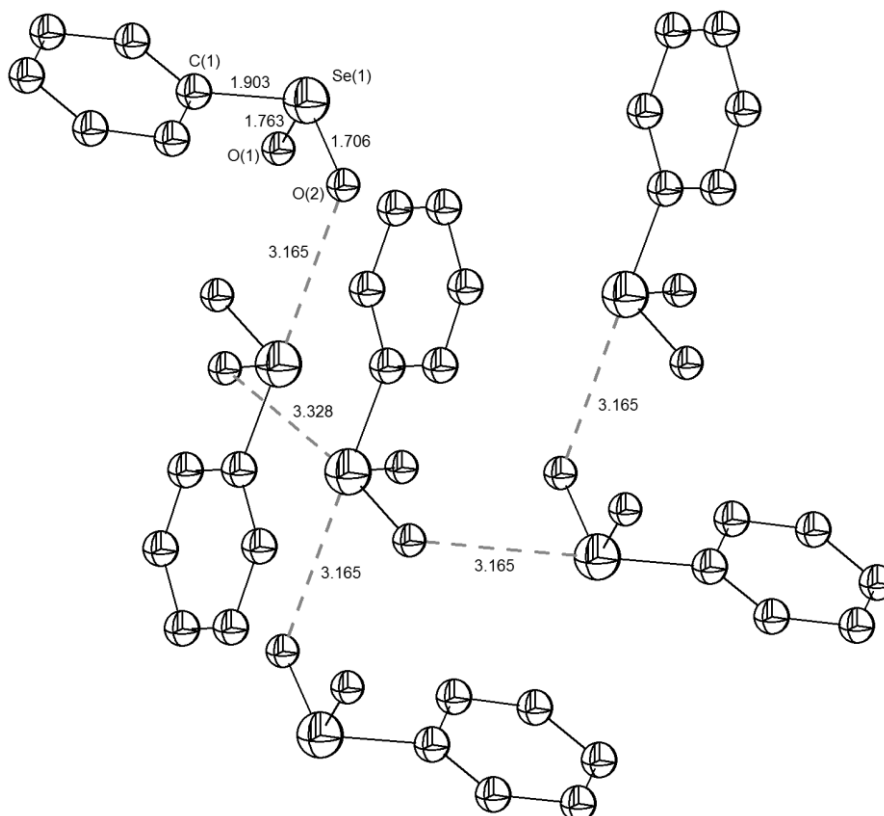
8.2. Organoprvkové oxosloučeniny selenu v oxidačním stavu IV

V rámci organoprvkových oxosloučenin selenu jsou sloučeniny Se^{IV} zdaleka nejpočetnější skupinou, což je plně v souladu s preferencí a stabilitou oxidačních stavů selenu. Nejjednodušší možnou organoprvkovou oxosloučeninou selenu Se^{IV} představuje, nejen v rámci sloučenin strukturního typu R-Se(O)OH , selenový analog methylsulfinové kyseliny $\text{CH}_3\text{Se(O)OH}$ (Obr. 53) [339]. Významnou sloučeninou je kyselina $\text{C}_6\text{H}_5\text{Se(O)OH}$, jejíž struktura je tvořena dvojrstvami, které se tvoří díky vzájemné interakci $-\text{Se(O)OH}$ skupin. Tyto skupiny jsou orientovány dovnitř dvojrstvy, aromatické cykly tvoří naopak povrch těchto dvojrstev [340]. Kyselina $\text{C}_6\text{H}_5\text{Se(O)OH}$ (Obr. 54) nachází uplatnění v organické syntéze jako jemné oxidační činidlo, např. je schopná oxidovat hydraziny na azosloučeniny nebo fenoly na chinony. Strukturně charakterizovány byly i některé deriváty kyseliny $\text{C}_6\text{H}_5\text{Se(O)OH}$, např. $\text{C}_6\text{F}_5\text{Se(O)OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ [341], $(\text{HO})(\text{C}_2\text{H}_5\text{C(O)O})\text{C}_6\text{H}_3\text{Se(O)OH}$ [342], $(\text{HO})(\text{NH}_2\text{CO})\text{C}_6\text{H}_3\text{Se(O)OH}$ [342], $\text{C}_6\text{H}_4\text{ClSe(O)OH}$ [343] nebo sloučeniny s pyridinovým cyklem, např. $\text{C}_5\text{HN}(\text{CH}_2\text{OH})_2(\text{OH})\text{Se(O)OH}$, tj. sloučeniny strukturně blízké sloučeninám označovaným souhrnně jako vitamín B_6 [344]. Ve struktuře biomimetické sloučeniny $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}_8\text{Se(O)OH}$ jsou jednotlivé molekuly vůči sobě orientovány $-\text{Se(O)OH}$ skupinami tak, aby umožnily vznik "zig-zag" řetězců prostřednictvím vodíkových můstků [345]. V přítomnosti silnější kyseliny dochází k protonizaci RSe(O)OH za vzniku $\text{RSe}^+(\text{OH})_2$, jako je tomu v případě iontových sloučenin $(\text{C}_6\text{H}_5\text{Se}^+(\text{OH})_2)(\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3)^-$, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{Se}^+(\text{OH})_2)(\text{C}_6\text{H}_5-\text{SO}_3)^-$ nebo $(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{Se}^+(\text{OH})_2)\text{Cl}^-$ [346; 347].



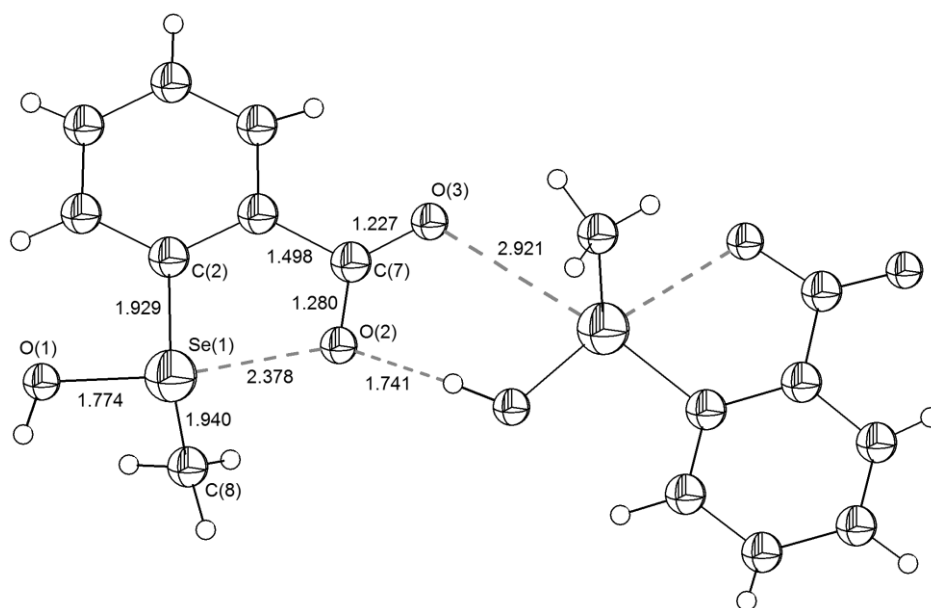
Obr. 53. Struktura $\text{CH}_3\text{Se(O)-O-H}$ s vyznačením intermolekulárních interakcí [339].

Izolovány a strukturně charakterizovány byly i sloučeniny typu R–Se(O)OR, tj. estery odvozené od kyselin obecného vzorce R–Se(O)OH, např. (HO)(HOOC)C₆H₃Se(O)OCH₃ [342], a také sloučeniny, v nichž je dvou vazný atom kyslíku součástí pětičlenného cyklu, např. O₂N–C₆H₃CH₂OSe=O [324], C₆H₄CH₂OSe=O [348]. Zvláštním případem tohoto strukturního typu je cyklická sloučenina (H₂CSe=O)₂O [349].



Obr. 54. Část krystalové struktury C₆H₅Se(O)OH s vyznačením intermolekulárních interakcí [340].

Poměrně netradiční vazebnou situaci lze zaznamenat ve sloučenině [–]OOCC₆H₄(CH₃)Se⁺–OH, která je zvláštním případem strukturního typu R₂Se=O [350]. K protonizaci kyslíku Se=O skupiny za vzniku uskupení R₂Se⁺–OH dochází v rámci struktury protonem z COOH skupiny (Obr. 55). Díky této interakci a snížení řádu vazby mezi atomy selenu a kyslíku je koordinační okolí atomu Se^{IV} tetragonálně pyramidální (vezmeme-li v úvahu širší okolí). Analogickým případem této neobvyklé struktury je i sloučenina ((C₆H₁₁)₂Se⁺–OH)([–]O₃S–C₆H₄Br) [351].

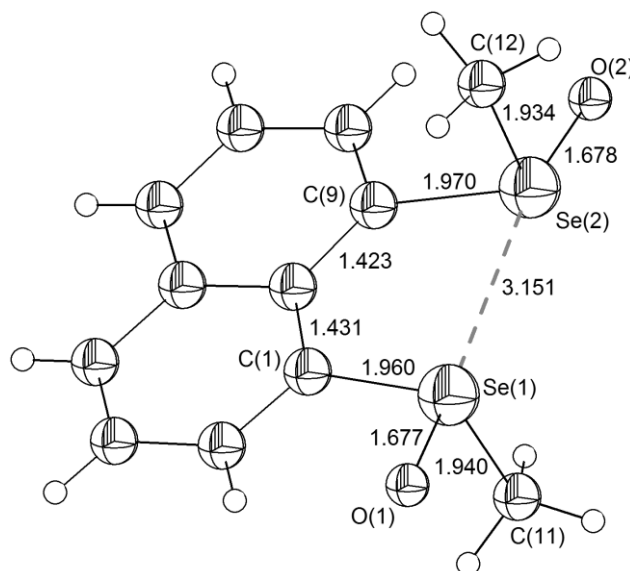


Obr. 55. Struktura sloučeniny $^- \text{OOC}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{Se}^+ \text{-OH}$ s vyznačením intermolekulárních interakcí a deformovaně tetragonálně pyramidálního uspořádání Se^{IV} [350].

V rámci organoprvkových oxosloučenin Se^{IV} jsou poměrně početné sloučeniny typu $\text{R}_2\text{Se}=\text{O}$, tj. selenová analoga sulfoxidů. Nejjednodušší sloučeninou tohoto typu je dimethylselenoxid $(\text{CH}_3)_2\text{Se}=\text{O}$ [352], který byl předmětem mnohých studií. Připravena byla např. řada jeho donor-akceptorních sloučenin s chloristany, v nichž jako donorní atom vystupuje atom kyslíku [353]. Organické selenoxidy lze formálně rozdělit na symetrické substituované sloučeniny obecného vzorce $\text{R}_2\text{Se}=\text{O}$ a sloučeniny asymetrické obecného složení $\text{RR}'\text{Se}=\text{O}$. Mimo sloučenin s alkylovými zbytky byly izolovány a strukturně charakterizovány i některé sloučeniny nesoucí částečně nebo zcela halogenované řetězce a i některé další substituenty. Mezi symetricky substituované selenoxidy patří mimo již zmíněného dimethylselenoxidu $(\text{CH}_3)_2\text{Se}=\text{O}$ např. $(\text{C}_6\text{H}_5\text{-N=N-C}_6\text{H}_4)_2\text{Se}=\text{O}$ [354], $(\text{O}(\text{C}(\text{CH}_3)_2)_2\text{C}_2\text{Cl})_2\text{Se}=\text{O}$ [355], které tvoří dimery prostřednictvím intermolekulárních interakcí $\text{Se}\cdots\text{O}$, $(\text{H}_3\text{C-O-C}_6\text{H}_4)_2\text{Se}=\text{O}$ a hydrát $(\text{H}_3\text{C-O-C}_6\text{H}_4)_2\text{Se}=\text{O}\cdot\text{H}_2\text{O}$ [356], $(\text{C}_{10}\text{H}_7)_2\text{Se}=\text{O}$ [357] a mnohé další. Početná je i skupina strukturně charakterizovaných asymetrických selenoxidů, např. $\text{C}_6\text{H}_5\text{Se}(\text{O})\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{NO}$ [358], dále série sloučenin $\text{C}_6\text{H}_5\text{Se}(\text{O})\text{C}_{10}\text{H}_7$, $\text{FC}_6\text{H}_4\text{Se}(\text{O})\text{C}_{10}\text{H}_7$, $\text{O}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{Se}(\text{O})\text{C}_{10}\text{H}_7$, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Se}(\text{O})\text{C}_{10}\text{H}_7$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{Se}(\text{O})\text{C}_{10}\text{H}_7$, $\text{CH}_3\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{Se}(\text{O})\text{C}_{10}\text{H}_6\text{F}$, $\text{CH}_3\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{Se}(\text{O})\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Br}$, $(\text{CH}_3)_3\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{Se}(\text{O})\text{C}_{10}\text{H}_6\text{F}$ a $\text{FC}_6\text{H}_4\text{Se}(\text{O})\text{C}_{10}\text{H}_6\text{F}$ [357]. Podobně jako u některých sloučenin Se^{II} lze ve sloučenině $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{Se}(\text{O})\text{CH}_3)_2\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ pozorovat interakci $\text{Se}\cdots\text{Se}$ (Obr. 56) [359]. Připraveny byly i cyklické sloučeniny typu $\text{R}_2\text{Se}=\text{O}$, např. $(\text{HOCHCH}_2)_2\text{Se}=\text{O}$ [360].

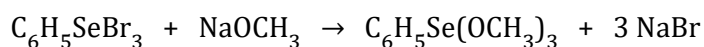
Zajímavostí je i příprava plně fluorovaných sloučenin $R_2Se=O$, kde $R = CF_3CF_2$, $(CF_3)_2CF$, $CF_3CF_2CF_2CF_2$ [361] nebo sloučeniny $(C_6F_5)_2Se=O$ [362].

Vedle těchto sloučenin typu $R_2Se=O$ byly izolovány i některé sloučeniny obecného složení $RNSe=O$, např. cyklická sloučenina $O_2N-C_6H_3CH_2N(C_6H_5)Se(O)$ nebo strukturně příbuzná sloučenina $O_2N-C_6H_3C(O)N(C_6H_4Br)Se(O)$ [363; 364].

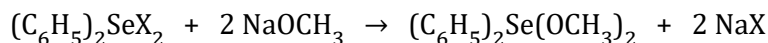


Obr. 56. Struktura sloučeniny $C_{10}H_6(Se(O)CH_3)_2 \cdot 2,5 H_2O$ s vyznačením intramolekulární interakce $Se \cdots Se$ [359].

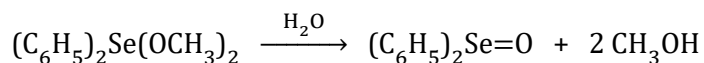
Oxosloučeniny Se^{IV} typu $R_2Se(OR)_2$ nebo $RSe(OR)_3$ lze připravit reakcí příslušných halogenidů R_2SeX_2 a $RSeX_3$ (kde X je halogen) s odpovídajícím alkalickým methoxidem, např. reakcí $C_6H_5SeBr_3$ s methoxidem sodným lze připravit $C_6H_5Se(OCH_3)_3$ [365]:



Analogicky:

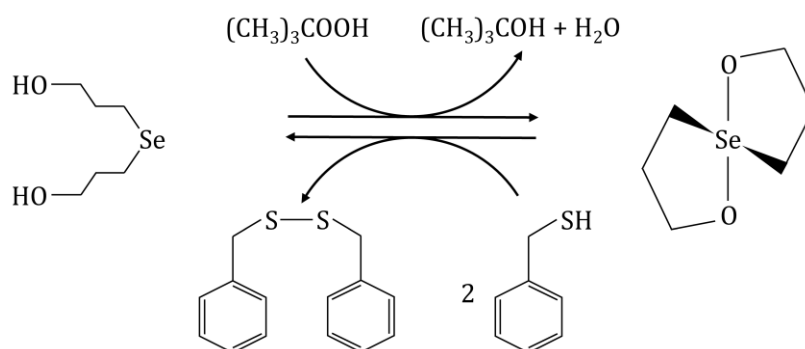


Kde X = Cl nebo Br [275]. Vzniklý produkt může podléhat hydrolyze za vzniku difenylselenoxidu:



Do skupiny sloučenin typu $R_2Se(OR)_2$ náleží i spirocyklické sloučeniny, z nichž některé byly, podobně jako i některé sloučeniny typu $RSeOH$ uvedené v předchozím textu, předmětem zájmu s ohledem na modelové studium oxidativního stresu, resp. mechanismus jeho

snížení. Spirosloučeniny Se^{IV} typu $\text{R}_2\text{Se}(\text{OR})_2$ lze klasifikovat stejně jako v případě acyklických $\text{R}_2\text{Se}(\text{OR})_2$ na symetricky a nesymetricky substituované. Příkladem symetricky substituované oxosloučeniny Se^{IV} typu $\text{R}_2\text{Se}(\text{OR})_2$ je i v rámci tohoto typu nejjednodušší strukturně charakterizovaná spirosloučenina $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{Se}$ [366]. Prekurzor pro přípravu této sloučeniny $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Se}$ je schopný redukovat peroxid za vzniku příslušného alkoholu a vody, vznikající spirosloučenina může být redukována zpět na výchozí sloučeninu thiolem za současného vzniku dithiolu (Obr. 57).



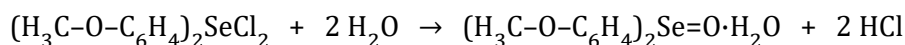
Obr. 57. Mechanismus redukce organického peroxidu prostřednictvím přeměny sloučeniny $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Se}$ na spirosloučeninu $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{Se}$ [366].

Další spirosloučeninou, rovněž studovanou v rámci biomimetických sloučenin inspirovaných vlastnostmi glutathion peroxidázy je $(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{O})_2\text{Se}$ [348]. Je zjevné, že množství biomimetických sloučenin a modelových systémů, které byly v rámci studia antioxidačních mechanismů v posledních letech zkoumány je značné a mimo oxosloučenin Se^{IV} již diskutovaných typů, tj. RSeOH a $\text{R}_2\text{Se}(\text{OR})_2$, zahrnují i spirosloučeniny, v nichž se na atom Se^{IV} váží i atomy dusíku [367].

Strukturně charakterizovány byly i další spirosloučeniny Se^{IV} typu $\text{R}_2\text{Se}(\text{OR})_2$, symetrické $(\text{HOCH}_2\text{CC}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{O})_2\text{Se}$ [355], $(\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{O})_2\text{Se}$ [368], $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O})_2\text{Se}$ [369] nebo asymetrická sloučenina $((\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CCH}_2\text{O})\text{Se}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4)$ [370]. Neobvyklá alternativa spirosloučenin odpovídajících typu $\text{R}_2\text{Se}(\text{OR})_2$ vzniká v případě formální náhrady jednoho atomu kyslíku atomem dusíku, což odpovídá obecnému vzorci $\text{R}_2\text{Se}(\text{OR})(\text{NR})$. Uvedené uskupení lze zaznamenat např. ve sloučeninách $((\text{C}_6\text{H}_4)\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{O})\text{Se}(\text{NC}_6\text{H}_5)(\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}(\text{CF}_3)_2))$ a $((\text{C}_6\text{H}_4)\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{O})\text{Se}(\text{NC}_6\text{H}_5)(\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CF}_3))$ [371; 372].

Sloučeniny odpovídající složení $\text{R}_2\text{Se}(\text{OH})_2$ jsou nestabilní a není známa žádná strukturně charakterizovaná sloučenina odpovídající tomuto složení. Pokusy o přípravu takových

sloučenin hydrolyzou sloučenin R_2SeCl_2 byly neúspěšné, při reakcích vzniká namísto $R_2Se(OH)_2$ hydratovaná sloučenina typu $R_2Se=O$, např. [356]:

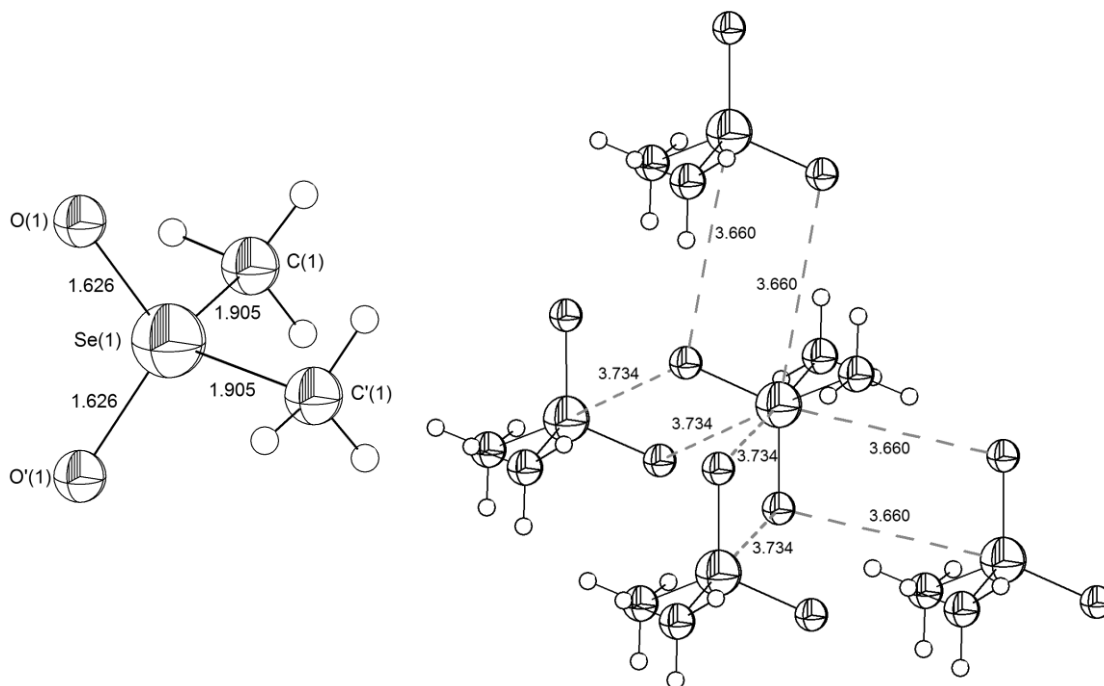


Tuto skutečnost potvrzují i teoretické výpočty, které prokázaly, že vznik hydratované formy $R_2Se=O$ (kde $R = H, CH_3, C_6H_5$) je energeticky výhodnější, než vznik sloučeniny $R_2Se(OH)_2$ [356]. Prokázána byla existence spirosloučeniny typu $R_2Se(OR)(OH)_2$ o složení $(C_6H_4C(O)O)Se(CH_3)(OH)$ [370].

8.3. Organoprvkové oxosloučeniny selenu v oxidačním stavu VI

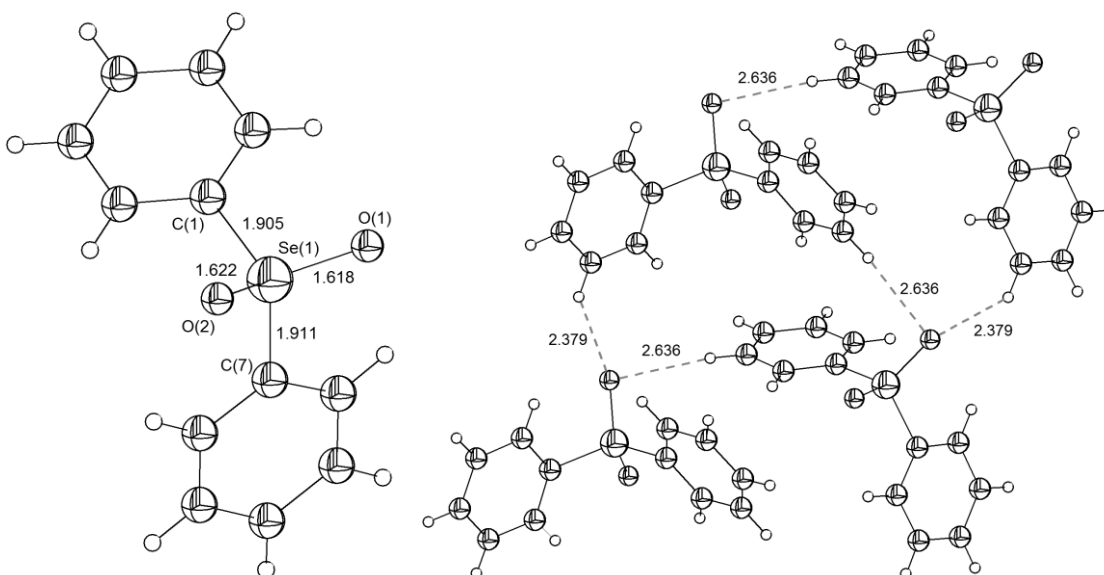
Organoprvkových oxosloučenin obsahujících Se^{VI} bylo strukturně charakterizováno velmi málo, což je v souladu s již dříve diskutovanými oxidačními účinky sloučenin šestimocného selenu a s tím spojenou nestabilitou těchto sloučenin. Objektivní potíže s charakterizací a izolací těchto sloučenin dokládá i skutečnost, že většina ze strukturně charakterizovaných sloučenin byla publikována až v posledních dvou desetiletích. S ohledem na zvýšený zájem o oxosloučeniny selenu obecně však lze očekávat, že tento trend bude nadále pokračovat a množství známých a strukturně charakterizovaných organoprvkových oxosloučenin Se^{VI} bude dále narůstat. Z možných četných strukturních typů diskutovaných v úvodu této kapitoly a připadajících v úvahu pro oxosloučeniny Se^{VI} byla doposud jednoznačně zaznamenána existence pouze těchto typů: R_2SeO_2 , $RSe(O)_2OH$ a $RSeO_3^-$, R_2SeONR_2 a $R_4Se=O$.

Sloučeniny typu R_2SeO_2 , $RSe(O)_2OH$ a $RSeO_3^-$ obecně vykazují dle očekávání deformovaně tetraedrické uspořádání koordinačního okolí atomu Se^{VI} . Podobně, jako v případě dalších oxosloučenin Se^{VI} je však zjevná koordinační nenasycenost těchto sloučenin a s tím spojená tendence k vytváření dimerů (viz např. kap. 3.2. *Donor-akceptorní sloučeniny oxidu selenového* a dvojitá interakce $Se^{VI} \cdots O$ mezi molekulami SeO_3 v aduktu $(CH_3CH_2)_2O \cdot SeO_3$). Díky uvedeným interakcím je výsledné koordinační číslo atomu Se^{VI} , jsou-li vzaty v úvahu tyto interakce, vyšší. V konkrétních případech výsledné interakce závisí na schopnosti organických substituentů zapojit se do dalších interakcí tvorbou vodíkových můstků. Stericky objemnější organické substituenty mohou naopak množství možných $Se \cdots O$ interakcí snížit, jak je dobře patrné např. ze srovnání situace v $(CH_3)_2SeO_2$ a $(C_6H_5)_2SeO_2$ (Obr. 58 a 59). V případě dimethylselenonu je zřejmý vysoký počet $Se \cdots O$ interakcí, kterými je krystalová struktura $(CH_3)_2SeO_2$ protkána (Obr. 58). Ve struktuře jsou navíc i vodíkové můstky (2,442 Å a 2,594 Å).



Obr. 58. Molekulová struktura dimethylselenonu $(\text{CH}_3)_2\text{SeO}_2$ (vlevo) a vyznačení $\text{Se}\cdots\text{O}$ interakcí ve struktuře $(\text{CH}_3)_2\text{SeO}_2$ v rámci jedné molekuly (vpravo) [373].

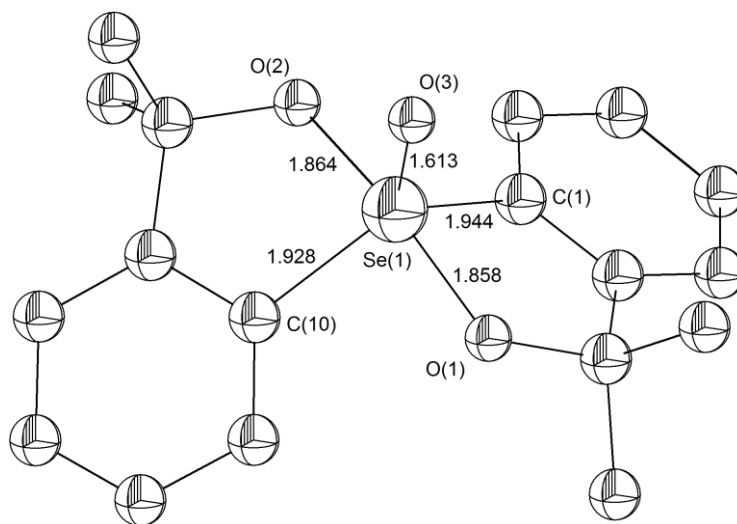
Naopak ve struktuře difenylselenonu $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SeO}_2$ jsou přítomny pouze vodíkové můstky a s ohledem na sterické nároky fenylových skupin a celkové uspořádání struktury nejsou ve struktuře přítomny žádné $\text{Se}\cdots\text{O}$ interakce (Obr. 59).



Obr. 59. Molekulová struktura difenylselenonu $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SeO}_2$ (vlevo) a vyznačení intermolekulárních vodíkových můstek v jeho struktuře (vpravo) [374].

Početně zřejmě nejvíce zastoupeným a zároveň i nejlépe prozkoumaným a strukturně charakterizovaným typem organoprvkových oxosloučenin obsahujících Se^{VI} je typ odpovídající vzorci R_2SeO_2 . Byly izolovány a strukturně charakterizovány sloučeniny o následujícím složení - symetricky substituované $(\text{CH}_3)_2\text{SeO}_2$ [373] a $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SeO}_2$ [374], a dále nesymetricky substituované $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SeO}_2$ [375], $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SeO}_2$ [376], $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OCH}_2(\text{CHCH}(\text{OH})\text{CHCH}(\text{OCH}_3)\text{O})\text{SeO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ [377], $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{SeO}_2$ [378], $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SeO}_2$ [379], $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OCH}_2(\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OCHCH}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2))\text{CH}_2\text{SeO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ [380], $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SeO}_2$ [381], $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})(\text{NCHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)-\text{CH}_2\text{SeO}_2-\text{C}_6\text{H}_5$ [382] a některé další obdobné sloučeniny s objemnějšími substituenty [383; 384].

Známých a jednoznačně strukturně charakterizovaných sloučenin typu $\text{RSe}(\text{O})_2\text{OH}$ a strukturně odpovídajících ionizovaných sloučenin s motivem RSeO_3^- je ještě méně. Je znám jediný případ struktury typu $\text{RSe}(\text{O})_2\text{OH}$: $((\text{CH}_3)_2\text{CH})\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SeO}_3\text{H}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [385]. Uskupení RSeO_3^- bylo popsáno v případech $\text{C}_6\text{H}_{11}-^+\text{NH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SeO}_3^-\cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ [386] a $(\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4)^+\cdot\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SeO}_3^-$ [387]. Byl zaznamenán i případ, kdy $\text{C}_6\text{H}_5\text{SeO}_3^-$ vystupuje ve složitější komplexní organocínicí struktuře jako anion [388]. Strukturně byly charakterizovány i funkční deriváty sloučenin typu $\text{RSe}(\text{O})_2\text{OH}$, konkrétně sloučeniny typu $\text{RSe}(\text{O})_2\text{NR}_2$. Ke strukturně charakterizovaným derivátům benzenseselenové kyseliny patří sloučeniny o složení $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Se}(\text{O})_2\text{NH}_2$, $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Se}(\text{O})_2\text{NHCH}_3$, $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Se}(\text{O})_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ [389] a $((\text{C}_6\text{H}_5)\text{SeO}_2)_2\text{N}^-\cdot 2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SeO}_3^-\cdot 3\text{NH}_4^+$ [390].



Obř. 60. Molekulová struktura $(\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O})_2\text{Se}=\text{O}$ s deformovaně tetragonálně pyramidálním uspořádáním okolí atomu Se^{VI} . Atomy vodíku pro větší přehlednost vynechány [391].

Netradiční uspořádání lze nalézt v opticky aktivní sloučenině $(C_6H_4C(CH_3)_2O)_2Se=O$, tedy sloučenině odpovídající typu $R_2(OR)_2Se=O$ (Obr. 60) [391]. Koordinační okolí atomu Se^{VI} je čtvercově pyramidální, axiální poloha je obsazena terminálním, dvojnou vazbou vázaným, atomem kyslíku. V ekvatoriálních polohách se střídají atomy kyslíku a uhlíku, které jsou součástí dvou pětičlenných cyklů a na atom selenu se váží jednoduchou vazbou.

9. Koordinační oxosloučeniny selenu

Koordinačních oxosloučenin selenu, v nichž vystupuje selen jako centrální atom, je známo méně než těch, v nichž oxosloučeniny selenu nebo od nich odvozené ionty vystupují jako ligandy. Mimo omezeného výčtu sloučenin, které byly jednoznačně strukturně charakterizovány a jsou diskutovány v kap. 9.1. *Selen jako centrální atom* je třeba k těmto sloučeninám řadit i donor-akceptorní sloučeniny oxidů selenu (kap. 3. *Donor-akceptorní sloučeniny oxidů selenu*), v nichž jako ligandy vystupují organické dusíkaté a kyslíkaté báze. V rámci sloučenin, v nichž selen vystupuje jako centrální atom, lze nalézt případy, které lze klasifikovat jako komplexy jednojaderné, dvojjaderné či polyjaderné. Např. mezi donor-akceptorními sloučeninami oxidu selenového s kyslíkatými bázemi lze najít všechny tyto případy: jednojaderným komplexem je adukt oxidu selenového s dimethyletherem o složení $((\text{CH}_3)_2\text{O})_2 \cdot \text{SeO}_3$, jako dvojjaderný komplex lze chápat adukt oxidu selenového s diethyletherem $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{SeO}_3$ a jako polyjaderný komplex lze uvést polymerní adukt s 1,4-dioxanem $(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 \cdot \text{SeO}_3)_n$ (kap. 3.2. *Donor-akceptorní sloučeniny oxidu selenového*).

Četné oxosloučeniny selenu, nebo od nich odvozené ionty, vystupují díky přítomnému atomu kyslíku, často navíc nesoucímu záporný náboj, jako Lewisovy báze a koordinují se poměrně ochotně na různé Lewisovy kyseliny. Oxosloučeniny Se^{II} a Se^{IV} sice též disponují volnými elektronovými páry a mohou formálně jako Lewisovy báze vystupovat také, ale jejich bazické vlastnosti jsou v porovnání s kyslíkem velmi slabé. S ohledem na značnou oxofilitu selenu proto atomy Se^{II} a Se^{IV} v přítomnosti kyslíku poměrně jednoznačně vystupují v roli Lewisových kyselin.

V posledních desetiletích se zdaleka nejpočetnější skupinou v rámci koordinačních sloučenin selenu, čítající stovky strukturně charakterizovaných komplexních materiálů (oxidických materiálů), staly koordinační polymery, v nichž jako ligandy nejčastěji vystupují anionty seleničitanové SeO_3^{2-} a selenanové SeO_4^{2-} . V těchto sloučeninách vystupují oxoanionty SeO_3^{2-} a SeO_4^{2-} často jako můstkové μ_2 nebo μ_3 ligandy, selenany výjimečně též jako μ_4 ligandy. Mimo to lze zaznamenat i případy, byť méně časté, kdy uvedené anionty vystupují jako bidentátní ligandy (tj. chelatující, vázající se více než jednou vazbou na jeden centrální atom). Tyto struktury jsou jak vrstevnaté (2D), tak i prostorově zesíťované (3D). Výjimkou mezi těmito strukturami nejsou ani 3D struktury vytvářející různě velké kanálky a kavity nebo struktury, jejichž základem jsou značně objemné klastry.

Vzhledem k vysokému počtu koordinačních oxosloučenin selenu publikovaných především v posledních dvou desetiletích (strukturně bylo v době vzniku této studie charakterizováno více než 200 vrstevnatých a prostorově zesíťovaných sloučenin), nelze následující kapitoly chápat jako text pokrývající vyčerpávajícím způsobem diskutovanou problematiku, ale jako přehled umožňující vytvořit si dostatečně jasnou představu o jejím skutečném rozsahu.

9.1. Selen jako centrální atom

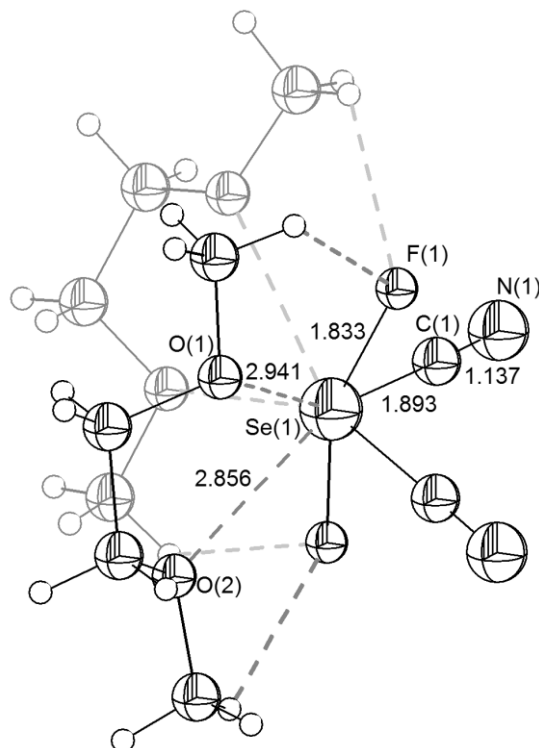
Komplexních sloučenin, v nichž atom selenu vystupuje jako centrální atom, existuje i přes dílem nekovovou povahu selenu, poměrně velké množství a počet těchto sloučenin výrazně stoupá především v posledních desetiletích. S ohledem na dříve omezené množství známých sloučenin však těmto komplexům, do značné míry i pod dojmem jejich malého významu, omezené stability a zanedbatelného praktického přínosu, nebývá v literatuře věnována dostatečná pozornost. Více prostoru je obvykle věnováno komplexním sloučeninám telluru, který oproti selenu vykazuje výraznější kovový charakter a tudíž i větší ochotu k vytváření koordinačních sloučenin s rozmanitějšími vazebnými poměry. V neposlední řadě je třeba mít na paměti, že řada dřívějších studií prochází v posledních dekádách poměrně nekompromisními konfrontacemi s poznatky novými a není výjimkou, že některé v minulosti publikované závěry založené na dříve běžně využívaných technikách se ukazují jako zavádějící či chybné (viz níže).

Typickým případem, dobře dokládající výše uvedené tvrzení i obvyklý přístup k problematice komplexních sloučenin selenu jak obecně, tak i s ohledem na oxosloučeniny, je souhrnné a poměrně obsáhlé sedmisvazkové dílo o téměř osmi tisících stranách – *Comprehensive Coordination Chemistry* [392]. Toto objemné dílo shrnuje ve svém prvním vydání problematiku síry, selenu a telluru jako centrálních atomů v komplexních sloučeninách společně na pouhých devíti stranách (a koordinační chemii selenu v ligandech se věnuje na pouhých šesti stranách). Sloučeninám s centrálním atomem selenu, které je zároveň možné klasifikovat jako oxosloučeniny selenu, jsou v uvedeném díle věnovány pouze kusé informace (jednou větou jsou zmíněny např. dříve chybně referované donor-akceptorní sloučeniny oxidu selenového s ethery a 1,4-dioxanem). Přitom jen množství sloučenin diskutovaných v kap. 3. *Donor-akceptorní sloučeniny oxidů selenu* jasně dokládá skutečný stav celé problematiky. Navíc, izolace a příprava dalších takových sloučenin je, už jen vzhledem k nově připraveným oxidům selenu se smíšenou valencí, pouze otázkou

dalšího zájmu o tuto problematiku. Lze právem očekávat, že především s dusíkatými organickými bázemi bude možné připravit široké spektrum koordinačních sloučenin těchto oxidů. Vedle všech již popsaných donor-akceptorních sloučenin oxidů selenu vystupuje selen jako centrální atom také v donor-akceptorních sloučeninách halogenid-oxidů selenu (viz kap. 5. *Halogenid-oxidy selenu*). Typickým příkladem těchto sloučenin, který neopomíjejí ani ta nejstručnější pojednání, je adukt dichloridu seleninylu s pyridinem o složení $\text{SeOCl}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ [256]. V případě dichloridu seleninylu byl připraven rovněž adukt s 1,4-dioxanem $\text{SeOCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ [255]. V kap. 5. *Halogenid-oxidy selenu* lze nalézt příklady dalších koordinačních sloučenin, v nichž atom selenu vystupuje jako centrální. Připraveny byly též komplexy 1 : 1 Se^{IV} sloučenin SeO_2F_2 , $\text{FSeO}_2(\text{OR})$, $\text{SeO}_2(\text{OCH}_3)_2$ a $\text{SeO}_2[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_2$ s donorními molekulami 2,2'-bipyridinu, pyridinu, trialkylaminů a 1,4-dioxanu.[311] Selen jako centrální atom dále vystupuje v již diskutovaných komplexních alkoxidech typu $[\text{O}=\text{Se}(\text{OR})_3]^-$, které vznikají adicí NaOR na molekulu v roztoku dialkylesteru kyseliny seleničité $\text{O}=\text{Se}(\text{OR})_2$ (viz kap. 7.3. *Estery kyseliny seleničité a jejich deriváty*), např. byla připravena sloučenina o složení $\text{Na}[\text{O}=\text{Se}(\text{CH}_3\text{O})_3]$ [297] nebo adicí NaOR na tetraalkoxydy $\text{Se}(\text{OR})_4$ za vzniku $\text{Na}[\text{Se}(\text{OR})_5]$ (viz kap. 7.1. *Tetraalkoxydy seleničité*) [275; 276].

Velmi stručný přehled o koordinačních sloučeninách, v nichž selen vystupuje jako centrální atom, lze nalézt v knize *Organic Selenium Compounds: their chemistry and biology* [393]. Komplexním sloučeninám s především anorganickými ligandy, byla v minulosti věnována samostatná, nepříliš rozsáhlá, studie [394]. V odborné literatuře byly popsány i sloučeniny s organickými ligandy, v nichž jako donorní atomy vůči centrálnímu atomu selenu vystupují především atomy dusíku a síry. Dlouho známé jsou komplexy s dithiokarbamáty $[\text{R}_2\text{NCS}_2]^-$ [395], xantháty (dithiokarbonáty) $[\text{ROCS}_2]^-$ [396], dithiofosfáty $[(\text{RO})\text{R}_2\text{PS}_2]^-$ a dithiofosfináty $[\text{R}_2\text{PS}_2]^-$ [397]. Poměrně velkou diskusí způsobila práce referující o přípravě komplexní sloučeniny selenu s difenylthiokarbazonem, neboť existence tohoto aduktu byla zpochybněna [398-403]. Jiným známým příkladem, který sice rovněž nepatří do okruhu oxosloučenin selenu, ale diskutovanou problematiku dobře dokresluje, může být i struktura aduktu SeCl_4 s pyridinem, u něhož bylo na základě vodivostních měření navrženo uspořádání $[\text{SeCl}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_2]^+\text{Cl}^-$ [404; 405]. Nicméně výsledky rentgenové strukturní analýzy tohoto komplexu jednoznačně prokázaly, že komplex SeCl_4 s pyridinem je izomorfní s $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ a má složení $\text{SeCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ [406]. Zajímavým případem je komplex $\text{Se}(\text{CN})_2\text{F}_2 \cdot 2(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)$, který sice nelze klasifikovat jako oxosloučeninu

selenu, ale v němž se uplatňují $\text{Se}\cdots\text{O}$ interakce mezi centrálním atomem Se^{IV} a kyslíky dvou solvatačních molekul 1,2-dimethoxyethanu (Obr. 61) [407]. Analogické interakce lze nalézt i v příbuzném dvojjaderném komplexu se dvěma molekulami $\text{Se}(\text{CN})_2\text{F}_2$ o složení $2(\text{Se}(\text{CN})_2\text{F}_2)\cdot 2(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)$.



Obr. 61. Komplex $\text{Se}(\text{CN})_2\text{F}_2\cdot 2(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)$ s vyznačením $\text{Se}\cdots\text{O}$ interakcí a vodíkových můstků $\text{H}\cdots\text{F}$. Jedna z molekul 1,2-dimethoxyethanu vyznačena pro větší přehlednost šedě [407].

Jako centrální atom vystupuje selen i v některých klastrech, jejichž centrální jednotkou je seleničitanový anion SeO_3^{2-} . Těmto sloučeninám je věnována samostatná kapitola 9.4. *Klastry*.

9.2. Komplexní izolované a řetězovité struktury

Komplexním sloučeninám s organickými ligandy obsahujícími atomy selenu nebo telluru byla věnována samostatná studie [408]. Byly popsány četné komplexy s řadou ligandů obsahujících selen (avšak nespádajících do kategorie oxosloučenin selenu), uvést lze např. diselenoketony, selenid uhličitý, selenoxantháty, diselenoly, diselenokarbamáty, selenokyanáty, selenomočovinu, trialkyl a triarylfosfin selenidy a mnohé další. Chování ligandů obsahujících selen je do značné míry analogické chování ligandů obsahujících síru, a to včetně jejich strukturní a vazebné rozmanitosti. Stejně jako v případě ligandů

obsahujících síru, lze se i v případě některých ligandů obsahujících selen setkat s tzv. "non-innocent" ligandy [409; 410]. Z široké škály nejrůznějších ligandů obsahujících selen jsou s ohledem na zaměření předložené studie významné především selenoxydy $R_2Se=O$, jako ligandy ochotně vystupují i dialkylselenony či diarylselenony R_2SeO_2 . Významným ligandem je i $OSeF_5^-$.

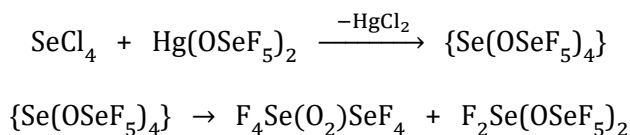
Reakcí difenylselenoxidu $(C_6H_5)_2Se=O$ s chloridy vybraných přechodných kovů byly připraveny, izolovány a spektroskopicky charakterizovány odpovídající komplexy o složení: $MnCl_2 \cdot 2D$, $MnCl_2 \cdot 3D$, $CoCl_2 \cdot 2D$, $NiCl_2 \cdot 3D$, $NiCl_2 \cdot 4D \cdot 3(CH_3)_2NCH=O$, $NiCl_2 \cdot 6D$, $CuCl_2 \cdot 2D$, $CuCl_2 \cdot 3D$, $HgCl_2 \cdot D$, $ZrCl_4 \cdot 2D$ a $SnCl_4 \cdot 2D$, kde $D = (C_6H_5)_2Se=O$ [411]. Na základě rozboru infračervených spekter bylo usouzeno, že na centrální kov se difenylselenoxid koordinuje prostřednictvím atomu kyslíku.

Podobně byly připraveny a pouze spektrálně charakterizovány i komplexy přechodných kovů s dimethylselenoxidem $(CH_3)_2Se=O$ [412]. Komplexy jsou rozpustné ve vodě a nerozpustné v nepolárních rozpouštědlech. Složení většiny komplexů odpovídá obecnému vzorci $MCl_2 \cdot 2D$, kde $D = (CH_3)_2Se=O$ a $M = Co, Cu, a Cd$, případně pro Fe a Pd složení $PdCl_4 \cdot 2D$, $FeCl_3 \cdot 2D$. V některých případech bylo zjištěno odlišné složení, konkrétně v případech: $NiCl_2 \cdot 1\frac{1}{2}D$, $NiBr_2 \cdot 1\frac{1}{2}D$ a $HgCl_2 \cdot D$. Složení $MCl_2 \cdot 2D$ může odpovídat tetraedrickému uspořádání (Cd, Co) nebo čtvercově planárnímu (Cu, Ni), nelze však vyloučit ani existenci komplikovanějších struktur (dvou a vícejaderných komplexů), v nichž se např. budou uplatňovat ionty MCl_4^{2-} . Popsány byly též komplexy chloristanů některých přechodných kovů, hořčíku a uranylu s dimethylselenoxidem, charakterizovány však tyto sloučeniny byly opět pouze pomocí infračervené spektroskopie [353; 413]. Konkrétně byly zkoumány komplexy dimethylselenoxidu s chloristany přechodných kovů o složení $MClO_4$ (kde $M = Ag$), $M(ClO_4)_2$ (kde $M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd$) a $M(ClO_4)_3$ (kde $M = Cr, Fe$) a dále komplexy s chloristanem uranylu UO_2^{2+} a s chloristanem hořečnatým. Bylo zjištěno, že dochází k tvorbě komplexů o složení $[M(D)_6](ClO_4)_2$ (kde $M = Mn, Co, Ni, Zn, Cd, Mg$), dále $[M(D)_6](ClO_4)_3$ (kde $M = Cr, Fe$), $[Cu(D)_4](ClO_4)_2$, $[Ag(D)_2]ClO_4$ a $[UO_2(D)_5](ClO_4)_2$ (kde $D = (CH_3)_2Se=O$). Izolované komplexy jsou vysokospinové, v případě komplexů Mn^{II} , Ni^{II} , Zn^{II} , Cd^{II} , Cr^{III} , Fe^{III} a Mg^{II} je okolí centrálního atomu pravidelně oktaedrické, komplexní kation s Cu^{II} je čtvercově planární a v případě komplexu s Co^{III} je okolí atomu deformovaně oktaedrické. Rovněž v případě komplexu $SnCl_4$ v případě komplexů organocínicitých sloučenin R_2SnCl_2 ($R = CH_3, C_2H_5$ and C_6H_5) a $(CH_3)_2SnBr_2$ s dimethylselenoxidem

o obecném složení $R_2SnX_2 \cdot 2D$ se na základě infračervených spekter předpokládá donor-akceptorní vazba z kyslíku dimethylselenoxidu na centrální atom cínu $Sn^{IV} \leftarrow O=Se(CH_3)_2$ [414]. Na základě studia spekter blízké infračervené oblasti byly provedeny i pokusy o interpretaci geometrické izomerie komplexů. V případě komplexu $SnCl_4 \cdot 2D$ se očekává *cis*-konfigurace, *trans*-alkyl a *cis*-halogen konfigurace se předpokládá pro komplexy $R_2SnX_2 \cdot 2D$. V rámci uvedené studie byl připraven i komplex o složení $(CH_3)_2SnCl_2 \cdot D$.

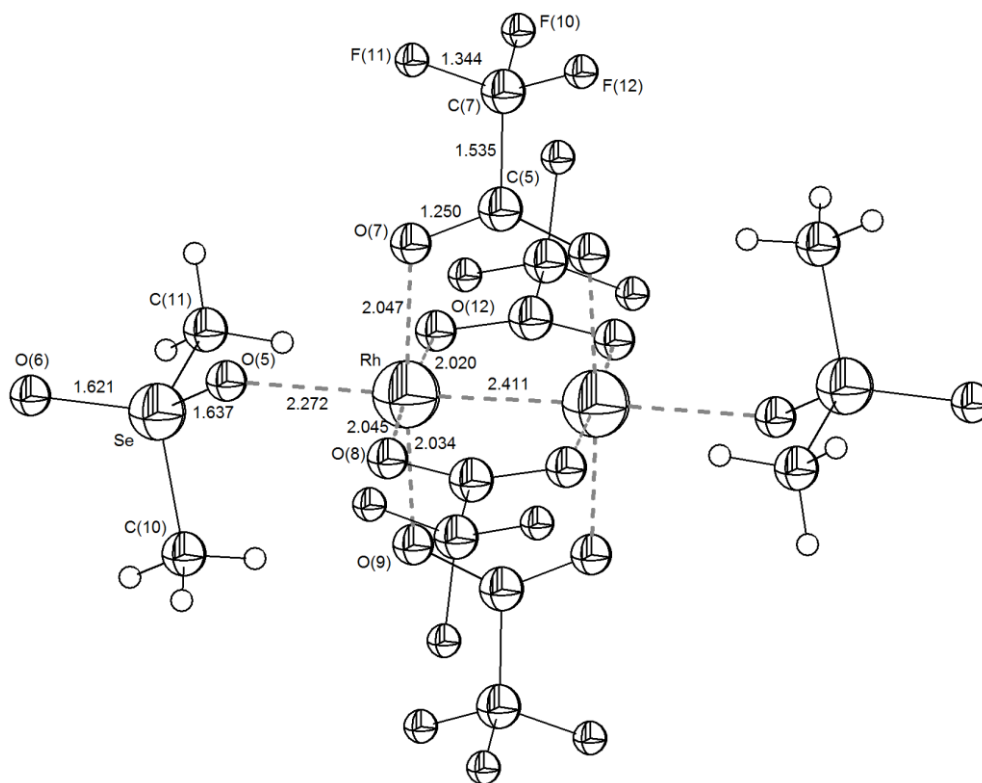
Podobně jako v případě chloristanů přechodných kovů, byly připraveny i komplexy dimethylselenoxidu s chloristany vybraných lanthanoidů $M(ClO_4)_3$ (kde $M = Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb$) o složení $[MD_8](ClO_4)_3$ s deformovanou antiprizmatickou strukturou o symetrii D_4 [415]. Výsledky infračervené a Ramanovy spektroskopie jsou, stejně jako v předchozích případech, v souladu s předpokladem vzniku donor-akceptorní vazby $M^{3+} \leftarrow O=Se(CH_3)_2$.

Jako ligand schopný dobře stabilizovat i nejvyšší oxidační stavy kovů vystupuje $[OSeF_5]^-$ (a též analogické ligandy $[OSF_5]^-$ a $[OTeF_5]^-$). [416] Výhodou těchto ligandů jsou podobné donační schopnosti, jakými disponuje F^- , na rozdíl od fluoridového iontu však většinou netvoří můstky. Popsán byl např. komplex $Xe(OSeF_5)_2$ [417-419]. Rozkladem $Xe(OSeF_5)_2$ se tvoří $F_5SeOSeF_5$, formální anhydrid pentafluoroorthoselenové kyseliny (viz kap. 6.2. *Halogenidy selenonylu*). Komplex $Xe(OSeF_5)_2$ byl dokonce úspěšně využit k syntéze dalších komplexů, reakcí s $[M_2(CO)_{10}]$ (kde $M = Mn$ nebo Re) byly připraveny komplexy $[Mn(OSeF_5)_2(CO)_5]$ a $[Re(OSeF_5)_2(CO)_5]$ [420]. Izolována byla sloučenina $Br(OSeF_5)_3$ jako žlutá viskózní kapalina, připraveny byly i sloučeniny $Br(OSeF_5)$ a $Cl(OSeF_5)$ [421]. Pomocí ^{19}F NMR spektroskopie byla prokázána existence nestabilních $I(OSeF_5)_3$ a $I(OSeF_3)_3$. K dalším sloučeninám náležejícím do skupiny sloučenin s iontem $OSeF_5^-$ patří $O_2N-OSeF_5$, OPF_2-OSeF_5 a $As(OSeF_5)_3$ [422]. Reakcí $Hg(OSeF_5)_2$ s chloridem seleničitým byla připravena sloučenina $F_2Se(OSeF_5)_2$ v níž vystupuje selen i jako centrální atom [423]:



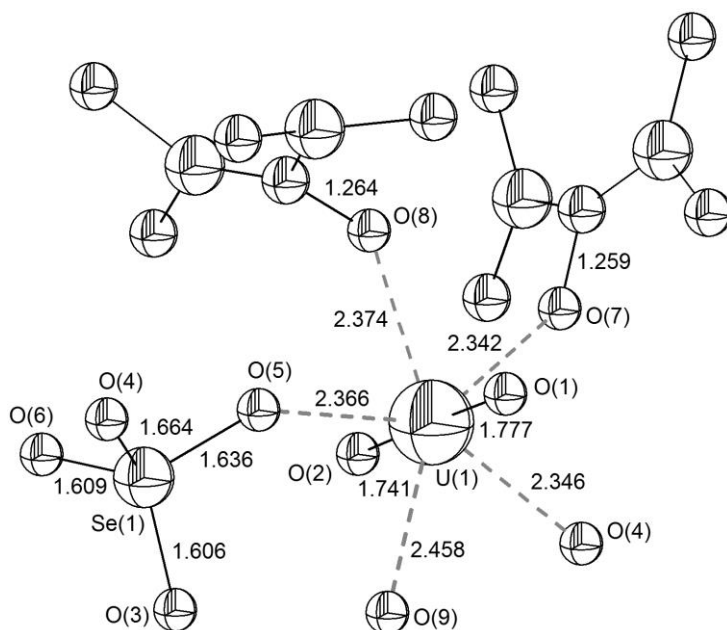
Struktura sloučeniny byla zkoumána pomocí ^{77}Se NMR spektroskopie, na základě výsledku spektrálních studií se předpokládá ψ -trigonálně bipyramidální uspořádání komplexu s ligandem $OSeF_5^-$ v axiální pozici a s F^- ligandy v polohách ekvatoriálních.

V dvojjaderném komplexu $[(\text{CH}_3)_2\text{OSe}=\text{O}\cdots\text{Rh}(\mu_2\text{-OOCCF}_3)_4\text{Rh}\cdots\text{O}=\text{Se}(\text{O})(\text{CH}_3)_2]$ (Obr. 62) se na centrální ion Rh^{II} vedle můstkového O,O' trifluoroacetátového ligandu koordinuje i jednovazný terminální ligand $\text{O}_2\text{Se}^{\text{VI}}(\text{CH}_3)_2$ [373]. Ve stejné práci je popsána i struktura polymerního komplexu $[-\text{O}-\text{Se}(\text{C}_6\text{H}_5)_2-\text{O}-\text{Rh}(\mu_2\text{-OOCCF}_3)_4\text{Rh}-]_\infty$ a též jeho solvátu s dichlormethanem, v němž jsou strukturní jednotky $\{\text{Rh}(\mu_2\text{-OOCCF}_3)_4\text{Rh}\}$ navzájem spojeny můstkovými $\mu_2\text{-O,O'}$ ligandy $\text{O}_2\text{Se}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ v nekonečné řetězce. Uvedené sloučeniny se podařilo připravit i přes slabé donorní vlastnosti dimethylselenonu a difenylselenonu a jedná se o vůbec první popsané komplexní sloučeniny s těmito ligandy. Okolí atomu Se^{VI} je v těchto sloučeninách v souladu s očekáváním tetraedrické. V případě dimethylselenonu činí délka $\text{Se}=\text{O}$ vazby, jejíž atom kyslíku se neúčastní koordinace na Rh^{II} 1,621 Å (atom kyslíku je v ne vazebné interakci s sp^2 uhlíkem trifluoroacetátového ligandu), zatímco vazebná vzdálenost $\text{Se}=\text{O}$, jejíž kyslík se na Rh^{II} koordinuje, je jen nepatrně větší a činí 1,637 Å. Obě vazebné vzdálenosti $\text{Se}=\text{O}$ v difenylselenonu jsou identické a činí 1,635 Å. Vzdálenost donorního atomu kyslíku selenonu od centrálního atomu činí v případě prvního z uvedených komplexů 2,272 Å a v případě komplexu druhého 2,265 Å (pro srovnání vzdálenosti atomů kyslíku trifluoroacetátového ligandu od centrálních atomů jsou v rozsahu 2,02 – 2,05 Å). Uvedené změny vazebných vzdáleností $\text{Se}=\text{O}$ jsou v souladu se slabými donorními schopnostmi obou ligandů.



Obr. 62. Dvojjaderný komplex $[\text{O}=\text{Se}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{Rh}(\mu_2\text{-OOCCF}_3)_4\text{Rh}-\text{O}-(\text{CH}_3)_2\text{Se}=\text{O}]$ [373].

Reakcí selenanu uranylu UO_2SeO_4 s tetramethylmočovinou $((\text{CH}_3)_2\text{N})_2\text{C}=\text{O}$ byla připravena komplexní sloučenina o stechiometrii $[\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}]_2[\text{UO}_2(\text{SeO}_4)](\text{H}_2\text{O})$ [424]. Ze směsi reagentů se po několika dnech vylučují žluté krystaly produktu. K formování produktu dochází v širokém rozsahu molárních poměrů reagentů (poměr $\text{UO}_2\text{SeO}_4 : \text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ může být od 1 : 2 do 1 : 40). Podobně jako v případě složitějších 2D a 3D struktur na bázi selenanu uranylu (viz kap. 9.3. *Koordinační 2D a 3D polymery*), je struktura založena na pentagonálně bipyramidálních jednotkách $\{\text{U}^{\text{VI}}\text{O}_7\}$ a tetraedrických jednotkách $\{\text{SeO}_4\}$. Jednotky $\{\text{UO}_7\}$ jsou tvořeny lineárním kationtem uranylu UO_2^{2+} (atomy kyslíku se nacházejí v axiálních polohách, viz Obr. 63). Dvě z ekvatoriálních pozic v $\{\text{UO}_7\}$ jsou obsazeny tetramethylmočovinou, která se na atom uranu koordinuje atomem kyslíku, což se projevuje mírným prodloužením $\text{C}=\text{O}$ vazby oproti její délce ve volné molekule, která činí 1,226 Å. Další dvě ekvatoriální polohy jsou obsazeny dvěma selenanovými anionty, které vystupují jako bidentátní μ_2 ligandy a formují tak nekonečné řetězce $(-\text{Se}-\text{O}-\text{U}-\text{O}-)_\infty$. Poslední ekvatoriální pozice na atomu uranu je obsazena molekulou vody. Zapojení selenanového aniontu do řetězce se projevuje prodloužením $\text{Se}-\text{O}$ vazeb (1,636 a 1,664 Å) oproti terminálním $\text{Se}=\text{O}$ vazbám (1,606 a 1,609 Å, viz Obr. 63).

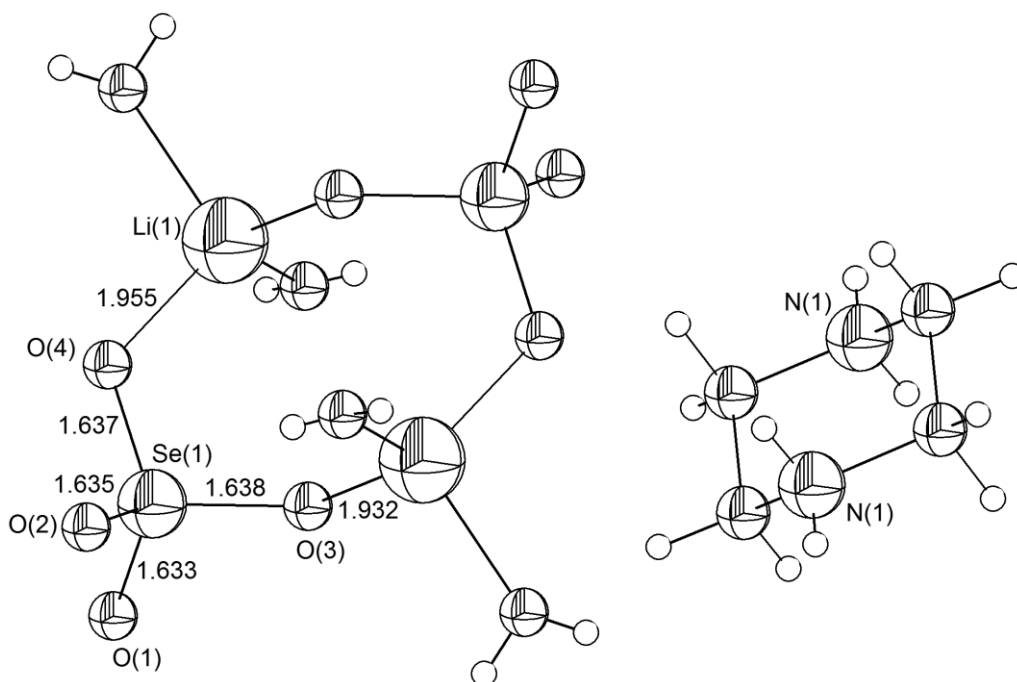


Obr. 63. Fragment řetězce komplexu $[\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}]_2[\text{UO}_2(\text{SeO}_4)](\text{H}_2\text{O})$. Atomy vodíku v methylových skupinách tetramethylmočoviny jsou pro přehlednost vynechány [424].

Řetězovitou strukturu má též sloučenina o složení $[\text{C}_6\text{H}_{21}\text{N}_4]^{3+}[(\text{UO}_2)(\text{SeO}_4)_2(\text{HSeO}_4)]^{3-}$, v jejíž struktuře záporný náboj nekonečného anorganického skeletu kompenzuje kation $\text{N}((\text{CH}_2)_2\text{NH}_3^+)_3$ [425]. V této sloučenině jsou vždy dvě $\{\text{U}^{\text{VI}}\text{O}_7\}$ jednotky spojeny dvěma

jednotkami $\{\text{SeO}_4\}$, které vystupují jako můstkové μ_2 ligandy a tím vytvářejí nekonečný řetězec. Hydrogenselenanové ligandy HSeO_4^- vystupují jako jednovazné, směřují mimo řetězec a zprostředkovávají nevazebné interakce.

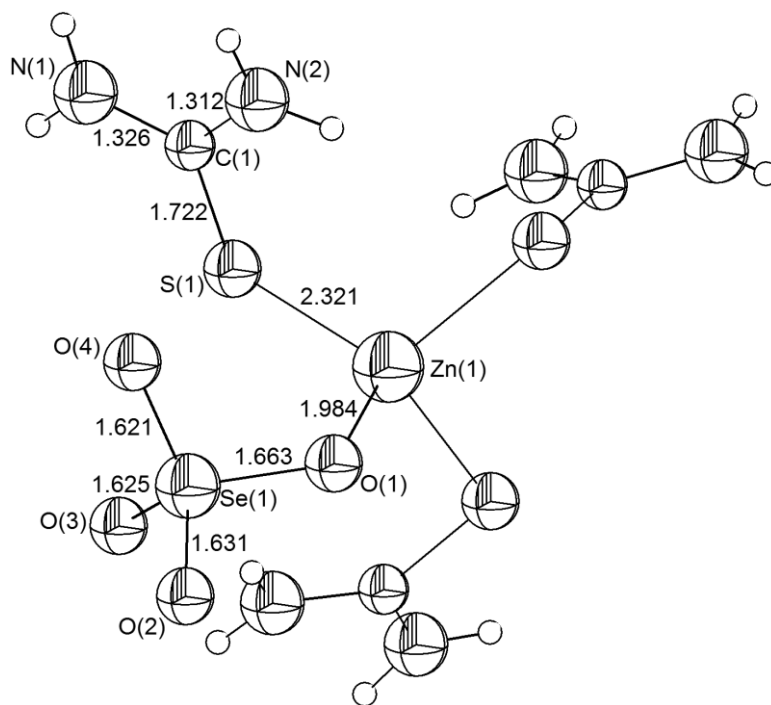
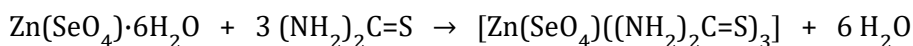
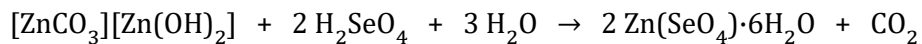
Ve struktuře $[\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2]^{2+}[\text{Li}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SeO}_4)_2]^{2-}$ představují kationty piperazinium(2+) a anionty jsou tvořeny osmičlennými cykly $(\text{OSe}^{\text{VI}}\text{OLi})_2$ (Obr. 64) [426]. V těchto cyklech se střídají tetraedricky koordinované atomy lithia s tetraedricky koordinovanými atomy Se^{VI} , které jsou součástí jednotek $\{\text{LiO}_4\}$ a $\{\text{SeO}_4\}$. Tyto tetraedry jsou spojeny vzájemně sdílenými kyslíkovými můstkovými atomy ve svých vrcholech. Exocyklické vazby $\text{Se}-\text{O}$ (1,637 Å a 1,638 Å) jsou v podstatě stejně dlouhé jako $\text{Se}-\text{O}$ vazby v cyklu (1,633 Å a 1,635 Å), což je v souladu se skutečností, že exocyklické atomy kyslíku nesou záporný náboj. Na každý atom lithia se koordinační vazbou váží dvě molekuly vody. Rovněž v případě vazebných délek $\text{Li}-\text{O}$ nelze nalézt zásadní rozdíly, délky vazeb v cyklu činí 1,932 Å a 1,955 Å, exocyklické donorní vazby $\text{Li}-\text{OH}_2$ jsou v průměru dokonce nepatrně kratší (1,914 Å a 1,939 Å). Analogická je i struktura $[\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2]^{2+}[\text{Li}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SeO}_4)_2]^{2-}$, v níž jako kation vystupuje N,N'-dimethylpiperazinium(2+).



Obr. 64. Struktura $[\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2]^{2+}[\text{Li}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SeO}_4)_2]^{2-}$ [426].

V komplexní sloučenině $[\text{Zn}(\text{SeO}_4)((\text{NH}_2)_2\text{CS})_3]$ je koordinační okolí Zn^{2+} tetraedrické, pouze mírně deformované, úhly svírané jednotlivými ligandy na centrálním atomu činí $103,7^\circ - 115,1^\circ$ (Obr. 65) [427]. Vazebné vzdálenosti $\text{Se}-\text{O}$ jsou v poměrně úzkém rozmezí

(1,621 – 1,631 Å v případě terminálních vazeb Se–O), což vypovídá o delokalizaci náboje. Vlivem donor-akceptorní interakce $\text{Zn} \leftarrow \text{OSeO}_3$ je poslední z vazeb Se–O mírně delší (1,663 Å). Přípravu komplexu $[\text{Zn}(\text{SeO}_4)((\text{NH}_2)_2\text{CS})_3]$ vystihují následující rovnice:

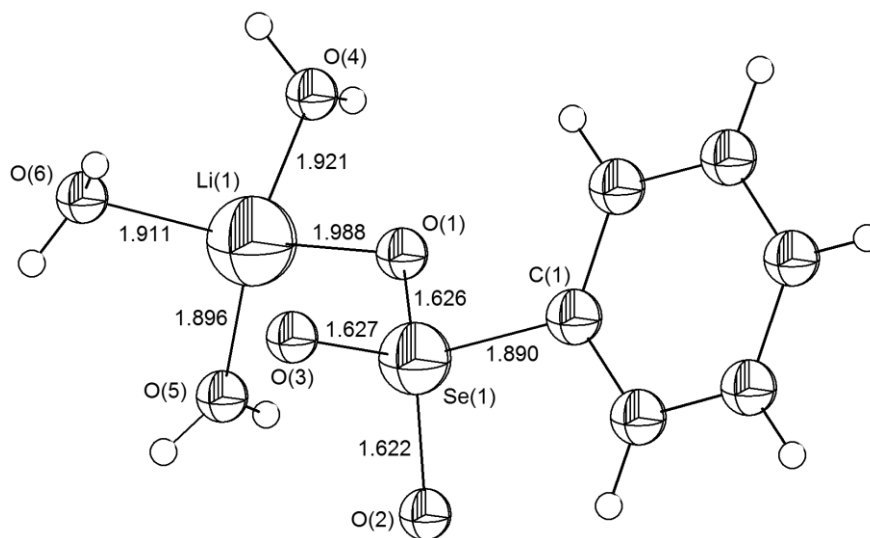


Obr. 65. Struktura komplexu $[\text{Zn}(\text{SeO}_4)((\text{NH}_2)_2\text{CS})_3]$ [426].

Připraven byl i oktaedrický komplexní kation Co^{3+} se třemi chelatujícími ligandy o složení $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{NSe}(\text{O})\text{O})\text{Co}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2]^{2+}(\text{ClO}_4^-)_2$, v němž se na centrální atom kobaltu koordinuje pět atomů dusíku (čtyři z ethylendiaminu a jeden z pyridinového cyklu) a jeden atom kyslíku z $\text{Se}^{\text{IV}}\text{O}_2$ skupiny [428]. Pomocí kyseliny peroxooctové se podařilo v uvedeném komplexu oxidovat atom Se^{IV} na Se^{VI} při kompletním zachování struktury komplexu včetně koordinační sféry atomu Co^{3+} . Komplex vzniklý oxidací má složení $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{NSe}(\text{O})_2\text{O})\text{Co}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2]^{2+}(\text{ClO}_4^-)_2$.

Komplexní sloučenina $[\text{Li}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3\text{Se})(\text{H}_2\text{O})_3]$ (Obr. 66) je zároveň i organoprvkovou oxosloučeninou selenu (viz kap. 8 *Organoprvkové oxosloučeniny selenu*) [429]. V pevném stavu se ve struktuře této sloučeniny uplatňují četné vodíkové můstky, které k sobě pevně poutají polární části komplexu $\{(\text{H}_2\text{O})_3\text{LiOSe}(\text{O})_2\text{O}\}$ a vedou tak ke vzniku dvojvrstvy,

k jejímuž povrchu jsou orientovány nepolární fenylové skupiny. V souladu s očekáváním je jak okolí atomu lithia, tak i atomu Se^{VI} tetraedrické.

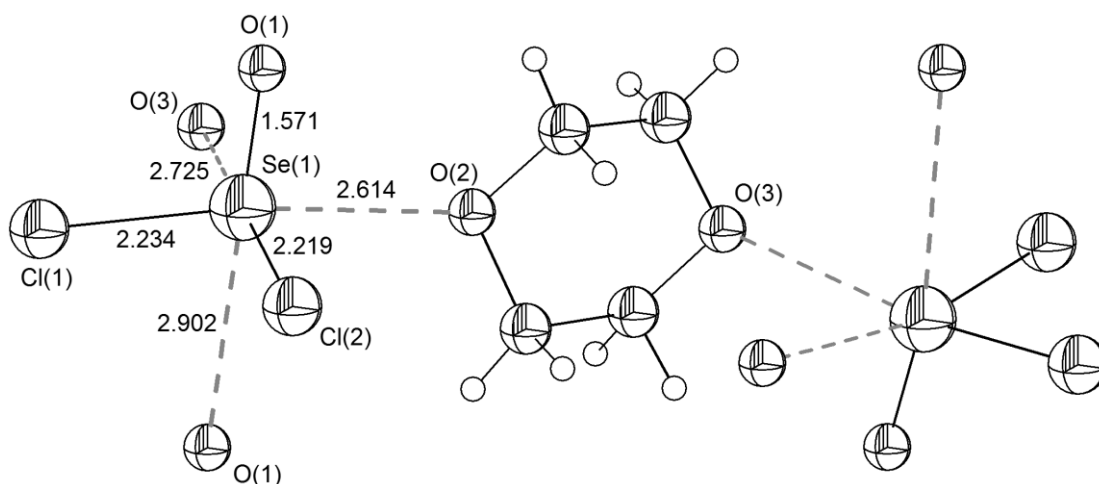


Obr. 66. Struktura komplexní sloučeniny $[\text{Li}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3\text{Se})(\text{H}_2\text{O})_3]$ [429].

Jako donor (ligand) vystupuje v některých komplexech i dichlorid seleninyly SeOCl_2 [430; 431]. V kap. 6.1. *Halogenidy seleninyly* již byla, s ohledem na strukturu a vzájemné uspořádání jednotek $\{\text{SeOCl}_2\}$, diskutována struktura dimerních komplexů $\text{SeOCl}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ [256], $[\text{SeOCl}_2 \cdot \text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ [257] a dále strukturně složitějších komplexů $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+\text{Cl}^- \cdot 5\text{SeOCl}_2$, $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+\text{Cl}^- \cdot 3\text{SeOCl}_2$ a $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+\text{Cl}^- \cdot 2\text{SeOCl}_2$ [258; 259]. V těchto případech však SeOCl_2 nevystupuje čistě jako ligand, ale i jako akceptor. Komplex $\text{SeOCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ (Obr. 67) by bylo možné, s ohledem na množství $\text{Se} \cdots \text{O}$ interakcí a vznik trojrozměrné struktury, již řadit do následující kapitoly (9.4. *Koordinační 2D a 3D polymery*), avšak vzhledem k tomu, že jedna z $\text{Se} \cdots \text{O}$ interakcí je výrazně slabší (delší), lze tuto strukturu velmi dobře chápat i jako strukturu tvořenou "zig-zag" řetězci se střídajícími se můstkovými jednotkami $\{\text{SeOCl}_2\}$ a $\{\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\}$, mezi nimiž se uplatňují kratší $\text{Se} \cdots \text{O}$ interakce (2,614 Å a 2,725 Å). Jednotlivé řetězce jsou pak spolu provázány slabší $\text{Se} \cdots \text{O}$ interakcí (2,920 Å), která je vzájemnou interakcí mezi dvěma jednotkami $\{\text{SeOCl}_2\}$.

Výše uvedené ambivalentní chování dichloridu seleninyly, který je v rámci jediné struktury schopen vystupovat jak jako donor, tak i jako akceptor je ještě více zřetelné v případě komplexních iontů jako $[\text{SeOCl}_3]^-$ či $[\text{SeOCl}_4]^{2-}$ vzniklých přijetím báze Cl^- nebo dokonce $[\text{Se}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ nebo $[\text{Se}_n\text{O}_n\text{Cl}_{3n}]^{n-}$ vzniklých jak přijetím báze Cl^- , tak i tvorbou recipročních donor-akceptorních interakcí (podrobněji viz kap. 6.1. *Halogenidy seleninyly*). V těchto případech lze považovat akceptorní a donorní schopnosti zúčastněných Lewisových bází

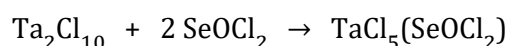
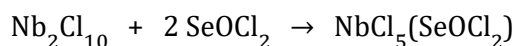
a kyselin za natolik silné, že výsledkem jejich interakce jsou diskrétní ionty, které dále vstupují do vzájemných donor-akceptorních interakcí. Uvedené ambivalentní chování není ve skutečnosti nijak výjimečné a pro sloučeniny Se^{IV} je naopak poměrně typické díky současné přítomnosti nezaplňených orbitalů i ne vazebného elektronového páru. Z tohoto důvodu mohou sloučeniny Se^{IV} vystupovat jak jako Lewisovy kyseliny, tak i Lewisovy báze. Podobně se chovají i některé sloučeniny dalších prvků, které disponují jak volným elektronovým párem, tak i nezaplňenými orbitaly (např. P^{III} , As^{III} nebo Sn^{II}). Ostatně i polymerní struktura oxidů selenu se smíšenou valencí (kap. 2.3. *Oxidy se smíšenou valencí*) je výsledkem uvedeného chování. Z uvedených případů je zřejmé, že snahy o striktní klasifikaci sloučenin (např. jejich dělení na donory a akceptory) může být v reálných případech často zavádějící.



Obr. 67. Část "zig-zag" řetězce ve sloučenině $\text{SeOCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ (srovnej Obr. 32) s vyznačením donor-akceptorních interakcí [255].

Strukturně byl charakterizován komplex $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{SeOCl}_2$ [432]. Koordinační okolí atomu cínu je deformovaně oktaedrické, molekuly dichloridu seleninylu se na atom cínu koordinují prostřednictvím atomů kyslíku, přičemž atomy kyslíku jsou vzájemně v *cis*-pozicích. Okolí atomu Se^{IV} je pyramidální, díky sekundárním interakcím však širší koordinační okolí atomu selenu odpovídá deformovaně oktaedrickému. Struktura $\text{SbCl}_5 \cdot 2\text{SeOCl}_2$ je tvořena dvěma neekvivalentními diskrétními molekulami komplexu [433]. Mezi jednotlivými molekulami se uplatňují pouze slabé interakce $\text{Se} \cdots \text{Cl}$ (3,25 Å a 3,29 Å) a též interakce $\text{Cl} \cdots \text{Cl}$ (3,33 Å). Na rozdíl od struktury pevného chloridu antimonického, v němž molekuly SbCl_5 zauímají trigonálně bipyramidální uspořádání, v aduktu $\text{SbCl}_5 \cdot 2\text{SeOCl}_2$ je okolí atomu antimonu deformovaně oktaedrické. Donor-akceptorní vazba mezi molekulami SbCl_5 a SeOCl_2 je realizována vazbou mezi kyslíkem v molekule $\text{Cl}_2\text{Se}=\text{O}$ a atomem antimonu (2,04 Å

a 2,12 Å). Struktura molekuly SeOCl_2 je velmi podobná jako ve výše diskutovaném $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{SeOCl}_2$, ale liší se od struktury popsané v aduktu $\text{SeOCl}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, v němž SeOCl_2 vystupuje i jako akceptor. Tyto rozdíly, včetně srovnání $\text{SbCl}_5 \cdot 2\text{SeOCl}_2$ s uvedenými adukty, jsou shrnuty v Tab. X. Dalšími připravenými komplexy v nich vystupuje molekula SeOCl_2 jako ligand, jsou komplexy o složení $[\text{TiCl}_3(\text{SeOCl}_2)_2]_2(\mu\text{-O})$, $\text{ZrCl}_4(\text{SeOCl}_2)$, $\text{ZrCl}_4(\text{SeOCl}_2)_2$ [434]. Dále byly připraveny sloučeniny $\text{NbCl}_5(\text{SeOCl}_2)$ a $\text{TaCl}_5(\text{SeOCl}_2)$, jako výchozí látky byly použity chloridy $\text{Nb}_2\text{Cl}_{10}$ a $\text{Ta}_2\text{Cl}_{10}$ [435]:



Reakcí komplexu $\text{NbCl}_5(\text{SeOCl}_2)$ s dichloridem thionylu vzniká komplex $[\text{SeCl}_3]^+[\text{NbCl}_6]^-$ s trigonálně pyramidálním kationtem $[\text{SeCl}_3]^+$ (délky vazeb $\text{Se}-\text{Cl}$ 2,13 – 2,16 Å), v němž má atom Se^{IV} deformovaně oktaedrické okolí jsou-li vzaty v úvahu $\text{Se}\cdots\text{Cl}$ (2,81 – 2,98 Å) interakce s atomy chloru z oktaedrického aniontu $[\text{NbCl}_6]^-$ (délky vazeb $\text{Nb}-\text{Cl}$ 2,27 – 2,45 Å).

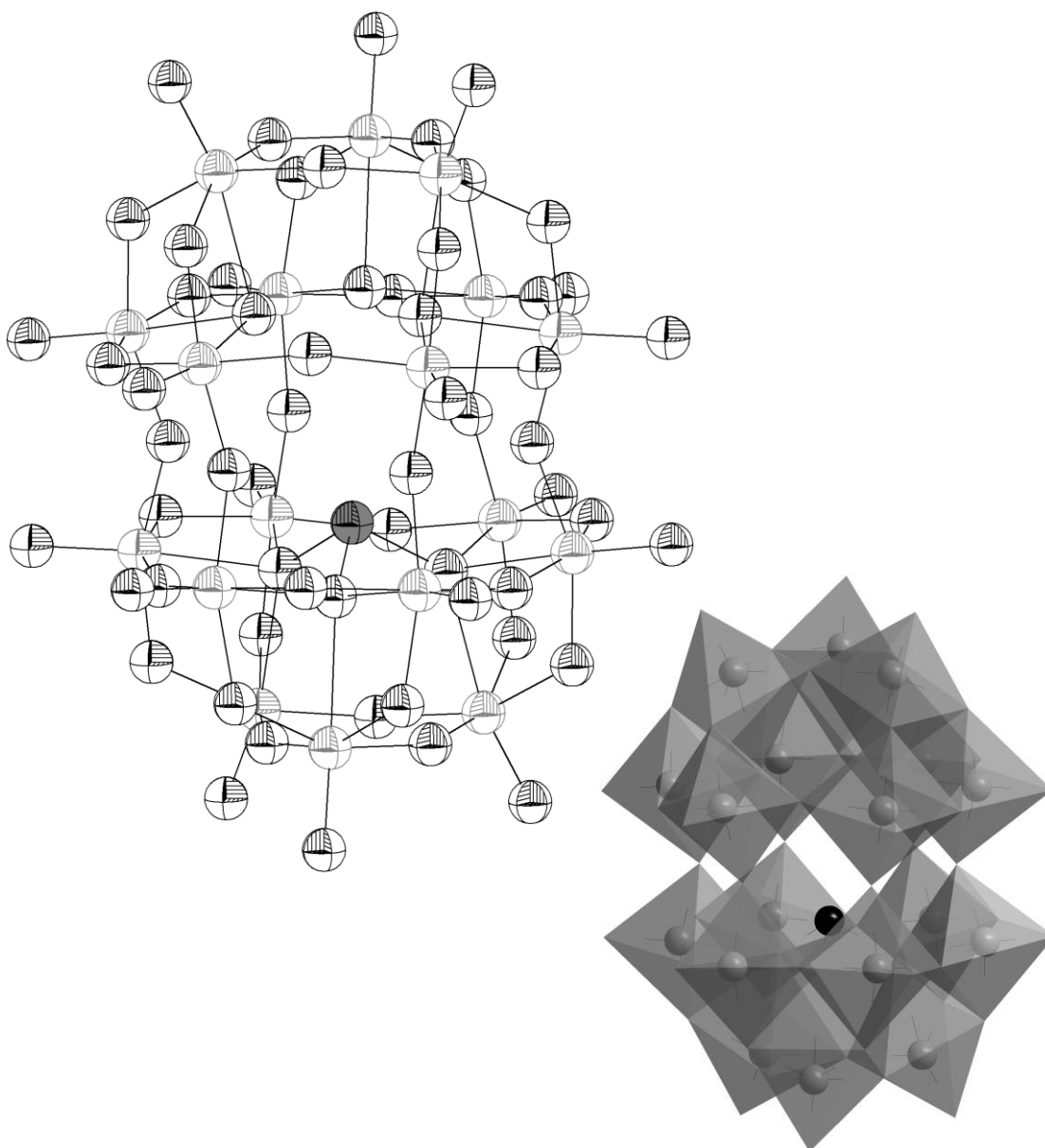
Tab. X. Vazebné délky [Å] a úhly [°] v molekule SeOCl_2 ve vybraných komplexních sloučeninách dle [433]

	$\text{SbCl}_5 \cdot 2\text{SeOCl}_2$		$\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{SeOCl}_2$	$\text{SeOCl}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	
Se–O	1,66	1,71	1,73	1,59	
Se–Cl	2,11	2,12	2,14	2,39	2,57
Cl–Se–Cl	99,0	98,6	97,6	165,2	
Cl–Se–O	99,6	100,1	101,1	95,1	99,7

9.3. Klastry

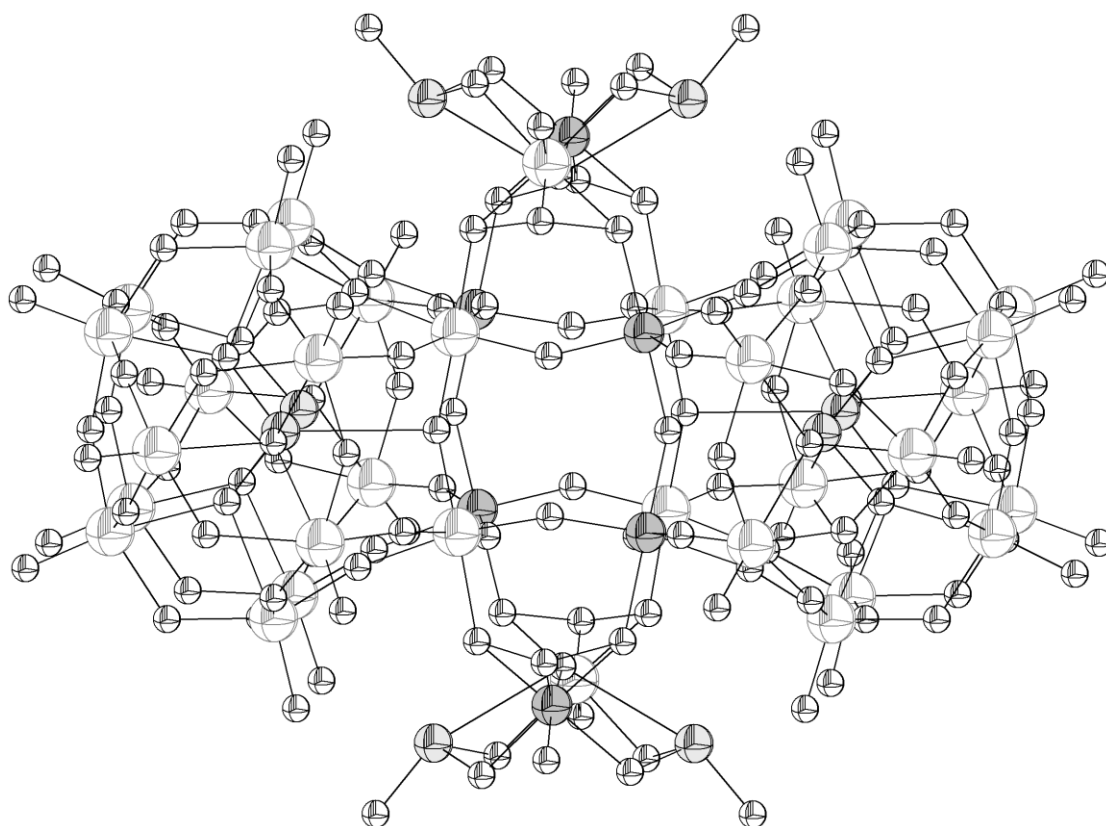
Strukturně charakterizovaných klastrů na bázi polyoxometalátů (POM), v nichž vystupuje atom selenu vázaný na alespoň jeden atom kyslíku, existuje ve srovnání se značným počtem složitějších 2D a 3D struktur poměrně málo. Izolace a charakterizace sloučenin s těmito strukturami byla z počátku velmi pravděpodobně spíše záležitostí náhody a důsledkem obecně zvýšeného zájmu o koordinační sloučeniny na bázi SeO_3^{2-} a SeO_4^{2-} . Rychlý nárůst strukturně charakterizovaných klastrů obsahujících $\text{Se}-\text{O}$ vazby především v posledním desetiletí však naznačuje, že se tyto sloučeniny stávají v širším měřítku předmětem cíleného zájmu a lze proto očekávat i další nárůst doposud nepopsaných strukturních typů.

Sloučenina $[\text{H}_2\text{O}_{60}\text{SeW}_{18}]^{6-} \cdot 6[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]^+$ představuje první popsany klastr na bázi polyoxometalátu obsahující selen s neobvyklou strukturou analogickou tzv. Dawsonovu typu (tomuto typu odpovídá obecné složení $\text{X}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}^{n-}$) [436]. V pevném stavu jsou na klastru navázány nejméně dva protony, v roztoku je klastr schopný vázat až šest protonů. Struktura aniontu $[\text{H}_2\text{O}_{60}\text{SeW}_{18}]^{6-}$ je tvořena oktaedrickými jednotkami $\{\text{WO}_6\}$, uvnitř klastru se nachází seleničitanový anion SeO_3^{2-} (Obr. 68).



Obr. 68. Struktura aniontového klastru Dawsonovu typu $[\text{H}_2\text{O}_{60}\text{SeW}_{18}]^{6-}$ ve struktuře sloučeniny $[\text{H}_2\text{O}_{60}\text{SeW}_{18}]^{6-} \cdot 6[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]^+$ [436]. Atomy kyslíku jsou vyznačeny černými liniemi, atomy wolframu liniemi světlešedými. Atom selenu má tmavěšedou výplň.

Dalšími zajímavými klastry obsahujícími rovněž jednotky tzv. Dawsonova typu jsou i dvě sloučeniny obsahující ve struktuře vedle atomů Se^{IV} a W^{VI} i atomy Fe^{III} . V první sloučenině o složení $\text{Na}_{14}^+[\text{H}_{16}\text{Fe}_6\text{O}_{140}\text{Se}_6\text{W}_{34}]^{18-} \cdot 4[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]^+ \cdot 44\text{H}_2\text{O}$ (Obr. 69), figurují jako μ_2 ligandy anionty SeO_3^{2-} a HSeO_3^- a strukturní jednotky $\{\text{Fe}_6^{\text{III}}\text{Se}_6\text{W}_{34}\}$ a $\{\alpha\text{-Se}_2\text{W}_{14}\}$. Druhá sloučenina o složení $\text{Na}_{19}^+[\text{H}_{26}\text{Fe}_{10}\text{O}_{244}\text{Se}_8\text{W}_{62}]^{28-} \cdot 9\text{NH}_4^+ \cdot 42\text{H}_2\text{O}$ má ve své struktuře jednotky $\{\text{Fe}_{10}^{\text{III}}\text{Se}_8\text{W}_{62}\}$ a $\{\gamma\text{-Se}_2\text{W}_{14}\}$ a anionty SeO_3^{2-} a HSeO_3^- vystupují jako μ_7 ligandy. Ve struktuře první z uvedených sloučenin jsou obsaženy dvě jednotky Dawsonova typu, ve struktuře druhé jsou tyto jednotky dvě. Obě uvedené sloučeniny vykazují schopnost fotokatalytického rozkladu vody a tím vývoje vodíku [437].



Obr. 69. Klastř obsažený ve struktuře $\text{Na}_{14}^+[\text{H}_{16}\text{Fe}_6\text{O}_{140}\text{Se}_6\text{W}_{34}]^{18-} \cdot 4[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]^+ \cdot 44\text{H}_2\text{O}$ [437]. Atomy kyslíku jsou vyznačeny černými liniemi, atomy wolframu liniemi světlešedými. Atomy železa mají tmavěšedou výplň a atomy selenu mají výplň světlešedou.

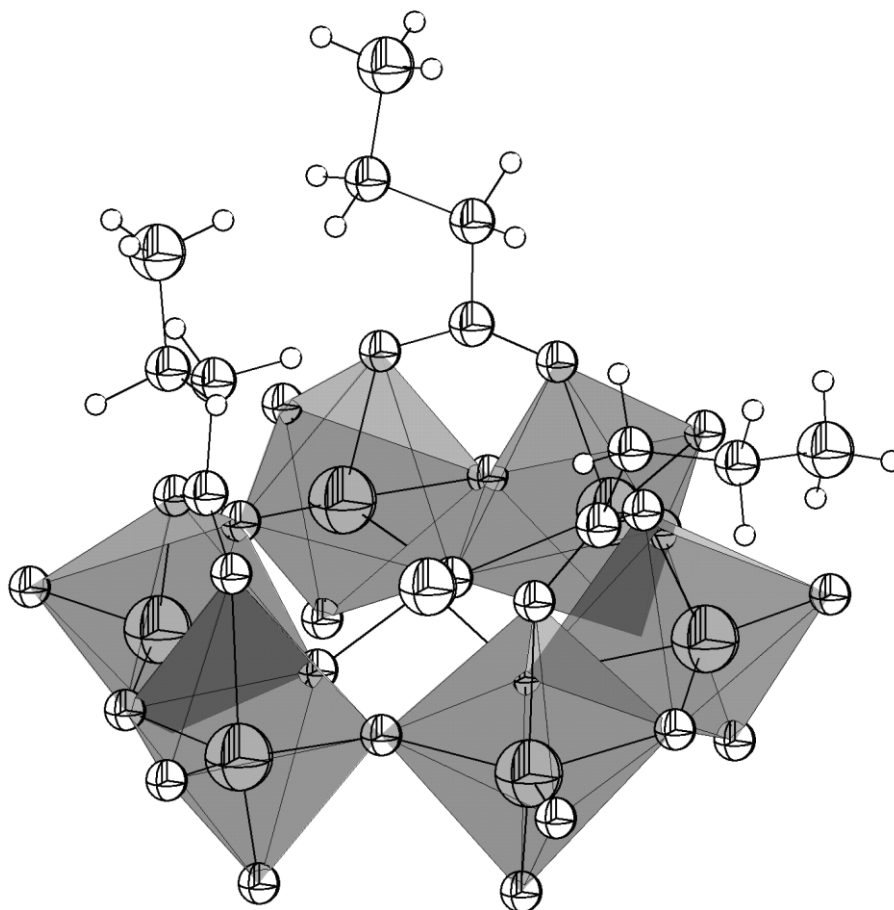
Strukturně velmi podobné sloučeniny, jako výše diskutovaná sloučenina o složení $[\text{H}_2\text{O}_{60}\text{SeW}_{18}]^{6-} \cdot 6[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]^+$, byly zkoumány jako budoucí možná alternativa k materiálům využívaným v současnosti v paměťových zařízeních [438]. V současnosti využívané materiály, tzv. kov-oxid-polovodič (metal-oxide-semiconductor - MOS),

přestávají splňovat stále náročnější požadavky na miniaturizaci těchto zařízení. V rámci uvedené studie byly připraveny klastry obsahující dva atomy Se^{IV} v uskupení $\{(\text{Se}^{\text{IV}}\text{O}_3)_2\}^{4-}$ u nichž byla pozorována schopnost oxidace do oxidačního stavu Se^{V} díky vzniku vazby Se-Se v uskupení $\{(\text{O}_3\text{Se}^{\text{V}}-\text{Se}^{\text{V}}\text{O}_3)_2\}^{2-}$. Strukturně charakterizovány byly sloučeniny o složení: $\text{Na}^+[\text{H}_4\text{O}_{64}\text{Se}_2\text{W}_{18}]^{8-}\cdot 7[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]^+\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $[\text{O}_{60}\text{Se}_2\text{W}_{18}]^{4-}\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}\cdot 4[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+$, $[\text{O}_{60}\text{Se}_2\text{W}_{18}]^{5-}\cdot 3\text{CH}_3\text{CN}\cdot 5[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+$ a $[\text{O}_{60}\text{Se}_2\text{W}_{18}]^{6-}\cdot 3\text{CH}_3\text{CN}\cdot 6[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+$. V první uvedené sloučenině vystupuje anion SeO_3^{2-} jako μ_7 ligand, ve zbývajících třech pak jako μ_9 ligand. S ohledem na zamýšlené využití sloučenin, byly tyto látky zkoumány i elektrochemicky s využitím cyklické voltametrie (v roztoku i v pevném stavu). V případě aniontu $[\text{W}_{18}\text{O}_{54}(\text{SeO}_3)_2]^{n-/m-}$ (kde $n-/m-$ představuje změnu 2-/4-, 5-/4-, 6-/5-, 7-/6- a 8-/7-, resp. v případě měření v pevném stavu dokonce 9-/8- a 10-/9-) byla zjištěna série reverzibilních jednoelektronových redukčních kroků, která souvisí s redoxními ději probíhajícími na povrchu klastru, tj. na jeho kostře tvořené atomy kyslíku a wolframu.

Také další nově připravené a publikované klastry jsou opět buď tzv. Dawsonovu typu a obsahují motiv $\{\alpha\text{-Se}_2\text{W}_{14}\}$ nebo se jedná o klastry tzv. Kegginova typu se strukturním motivem $\{\alpha\text{-SeW}_9\}$ či jejich kombinace [439]. Sloučeniny byly připraveny reakcí různých jednoduchých solí kovů či jejich koordinačních komplexů s anionty SeO_3^{2-} při různých hodnotách pH. Sloučenina $\text{K}^+\text{Na}^+[\text{H}_{12}\text{Zr}_4\text{O}_{148}\text{Se}_6\text{W}_{38}]^{12-}\cdot 10[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]^+\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ je vůbec prvním zaznamenaným typem polyoxoaniontu na bázi selenu a wolframu obsahujícím atom zirkonia. V této sloučenině Kegginova typu, izolované za nízkých hodnot pH, lze nalézt strukturní motivy na bázi $\{\alpha\text{-SeW}_9\}$, tj. motivy $\{\alpha\text{-SeW}_9\text{O}_{34}\}$ a $\{\alpha\text{-SeW}_8\text{O}_{31}\text{Zr}(\text{H}_2\text{O})\}$. Ve struktuře uvedené sloučeniny zauímají atomy zirkonia koordinační číslo 7 a 8. Anionty SeO_3^{2-} mají jak funkci templátů, tak linkerů. Při vyšších hodnotách pH byla izolována sloučenina Dawsonovu typu $\text{K}^+\text{Na}_5^+[\text{O}_{124}\text{Se}_4\text{W}_{36}]^{16-}\cdot 10[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]^+\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ se stavebními bloky na bázi $\{\alpha\text{-Se}_2\text{W}_{14}\}$, konkrétně s motivem $\{\text{Se}_2\text{W}_{18}\text{O}_{60}\}$ a se čtyřmi můstkovými atomy kyslíku mezi dvěma klastry $\text{Se}_2\text{W}_{18}\text{O}_{60}$. Rovněž další sloučenina, tvořená izolovanými jednoduchými klastry Dawsonova typu, $\text{Na}_4^+[\text{O}_{62}\text{Se}_2\text{W}_{18}(\text{H}_2\text{O})_2]^{8-}\cdot 4[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]^+\cdot 13\text{H}_2\text{O}$, byla připravena z kovů s koordinační sférou 3d a 4f. Strukturní motivy dalších polyoxoaniontů připravených v rámci výše uvedené studie při slabě kyselém pH se od předchozích struktur významně neodlišují. Uplatňují se v nich atomy ceru a kombinují se v nich oba výše zmíněné typy, tj. Dawsonův typu s motivem $\{\alpha\text{-Se}_2\text{W}_{14}\}$ i Kegginův typ se strukturním motivem $\{\alpha\text{-SeW}_9\}$. Jedná se o sloučeniny se strukturou formálně odvozenou prolutím tří klastrů, dvou $\{\alpha\text{-SeW}_9\text{O}_{33}\}$ a jednoho $\{\alpha\text{-Se}_2\text{W}_{14}\text{O}_{52}\}$, první o složení

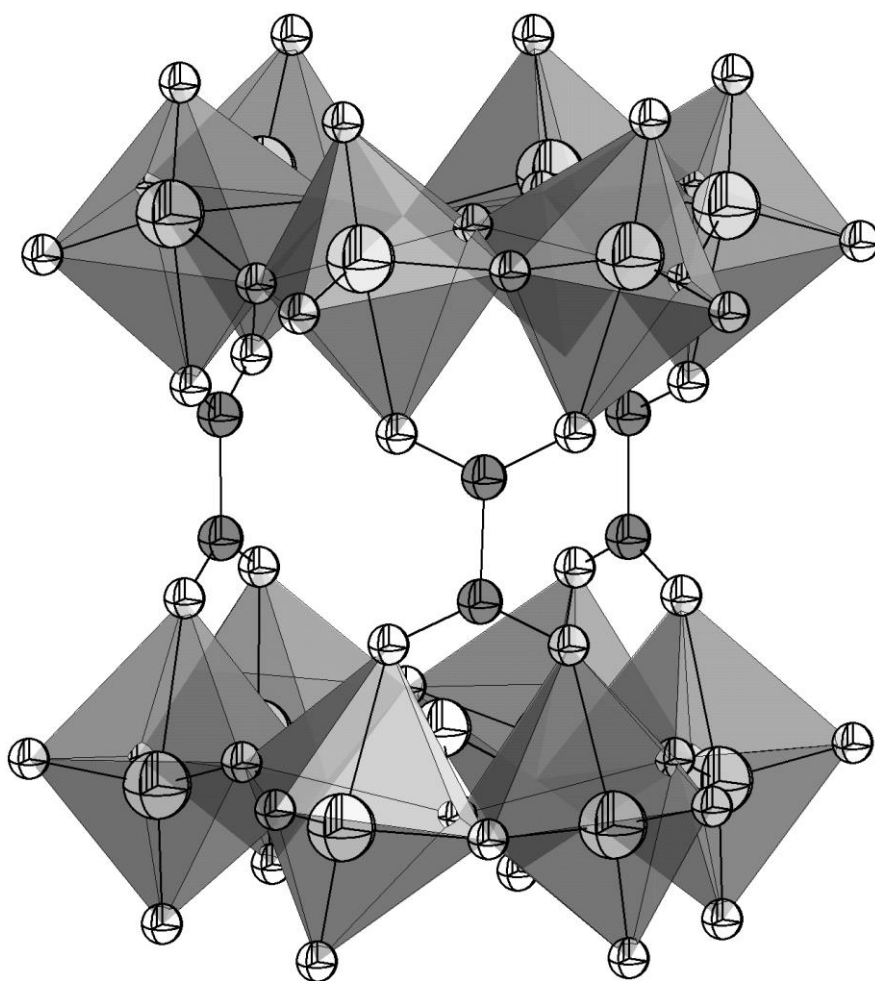
$K_3^+Na_{10}^+[Ce_2O_{124}Se_4W_{35}(H_2O)_3(CH_3COO)]^{17-} \cdot 4[(CH_3)_2NH_2]^+ \cdot 26H_2O$ a druhý o složení $K_{10}^+Na_5^+[Ce_2O_{123}Se_3W_{35}(H_2O)_4(OH)]^{15-} \cdot 24H_2O$.

Připraveny byly klastry i na odlišné bázi, než na bázi polywolframů s atomy Se^{IV} . Strukturně byly charakterizovány klastry na bázi polymolybdenů s centrálním anionem SeO_3^{2-} s navázanými aminokyselinami alaninem a glycinem [440]. Sloučenina $K^+[Mo_6O_{21}Se]^{2-} \cdot [HOOC_2H_4NH_3]^+ \cdot 3[^-OOC_2H_4NH_3]^+ \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$ představuje klastr šesti oktaedrů $\{MoO_6\}$ vzájemně spojených vrcholy a obklopující anion SeO_3^{2-} (Obr. 70). Disociovaná karboxylová skupina β -alaninu vystupuje jako μ_2 ligand a koordinuje se na dva různé atomy molybdenu, kyslík COO^- skupiny tak představuje jeden vrchol v jednotce $\{MoO_6\}$. Analogická je i struktura s L-alaninem $K_2^+[Mo_6O_{21}Se]^{2-} \cdot 3[^-OOCCH_2NH_3]^+ \cdot 4\frac{1}{2}H_2O$ a rovněž klastr s glycinem o složení $K_2^+[Mo_6O_{21}Se]^{2-} \cdot 3[^-OOCCH_2NH_3]^+ \cdot 8H_2O$. Ve stejné práci byl strukturně charakterizován i klastr s 4-aminobutanovou kyselinou o složení $K_3^+[Mo_6O_{21}Se]^{2-} \cdot Cl^- \cdot 3[^-OOC_3H_6NH_3]^+ \cdot 10H_2O$.



Obr. 70. Klastr $[Mo_6O_{21}Se]^{2-} \cdot 3[^-OOC_2H_4NH_3]^+$ obsažený ve struktuře $K^+[Mo_6O_{21}Se]^{2-} \cdot [HOOC_2H_4NH_3]^+ \cdot 3[^-OOC_2H_4NH_3]^+ \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$ [440]. Šedou barvou vyznačené polyedry představují oktaedrické jednotky $\{MoO_6\}$.

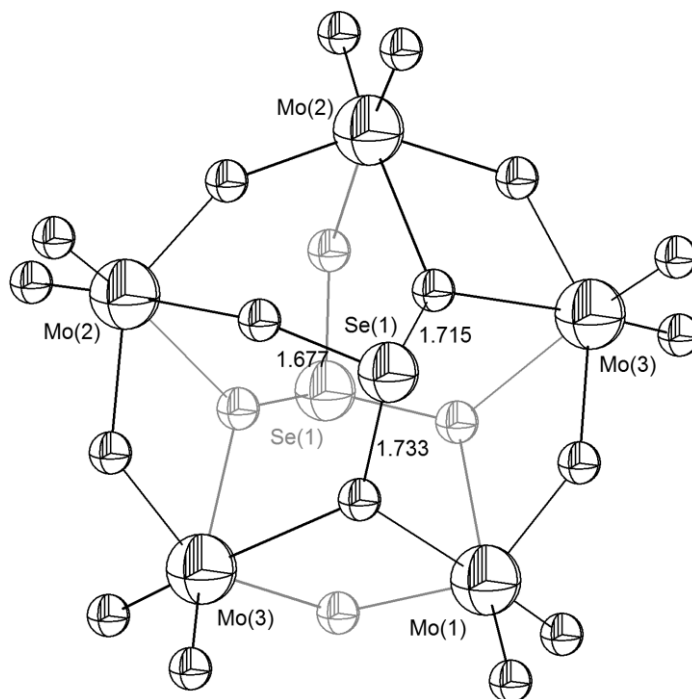
S využitím vícevazných ligandů se podařilo dvě jednotky $\{\text{Mo}_6\text{O}_{21}\text{Se}\}$ vzájemně spojit v jeden celek [441]. Připravena a strukturně charakterizována byla sloučenina se štavelanovými anionty $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ jako ligandy (Obr. 71) o složení $[\text{NH}_4^+]_9\text{H}^+[\text{Mo}_6\text{O}_{21}\text{Se}]_2^{4-}\cdot 3[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$, dále též sloučenina $[\text{NH}_4^+]_{10}[\text{Mo}_6\text{O}_{21}\text{Se}]_2^{4-}\cdot 3[\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4^{2-}]\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ se sukcinátovými anionty $^-\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$, s využitím aniontů kyseliny adipové $^-\text{OOC}(\text{CH}_2)_4\text{COO}^-$ byla připravena sloučenina $[\text{NH}_4^+]_{10}[\text{Mo}_6\text{O}_{21}\text{Se}]_2^{4-}\cdot 3[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4^{2-}]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ a s aniontem $^-\text{OOC}(\text{CH}_2)_6\text{COO}^-$ sloučenina $[\text{NH}_4^+]_{10}[\text{Mo}_6\text{O}_{21}\text{Se}]_2^{4-}\cdot 3[\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4^{2-}]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Je-li použit odlišný typ ligandu než anion alifatické dikarboxylové kyseliny, např. anion pyridin-2,6-dikarboxylové kyseliny, dochází ke vzniku většího celku, v němž je ligandy spojeno šest $\{\text{Mo}_6\text{O}_{21}\text{Se}\}$ jednotek.



Obr. 71. Jednotky $\{\text{Mo}_6\text{O}_{21}\text{Se}\}$ spojené štavelanovými anionty ve struktuře $[\text{NH}_4^+]_9\text{H}^+[\text{Mo}_6\text{O}_{21}\text{Se}]_2^{4-}\cdot 3[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ [441]. Šedou barvou vyznačené polyedry představují oktaedrické jednotky $\{\text{MoO}_6\}$, atomy uhlíku mají tmavěšedou výplň.

Hydrotermální syntézou byly připraveny i další sloučeniny obsahující ve své struktuře klastry na bázi polymolybdenanů s anionty SeO_3^{2-} , konkrétně klastry $[\text{Mo}_4\text{O}_{16}\text{Se}]^{4-}$ a $[\text{Mo}_5\text{O}_{21}\text{Se}_2]^{4-}$ [442]. Poměrně malý klastr je tvořen čtyřmi deformovanými oktaedry

$\{\text{MoO}_6\}$ vzájemně spojených stěnami a tvořících tak uskupení $\{\text{Mo}_4\text{O}_{13}\}$, na jehož vrcholu je bidentátně navázána $\{\text{SeO}_3\}$ skupina. Tento klastr se uplatňuje v polymerní struktuře s kationtem 4,4'-bipyridinu $(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_2^+)_n \cdot (\text{K}_2^+[\text{Mo}_8\text{O}_{32}\text{Se}_2]^{8-})_n$, prostřednictvím můstkových atomů draslíku jsou v této struktuře klastry spojeny v dvojité řetězce. Aniontový klastr $[\text{Mo}_5\text{O}_{21}\text{Se}_2]^{4-}$ obsahuje pět strukturálních oktaedrických jednotek $\{\text{MoO}_6\}$ vzájemně sdílejících hrany a dvě pyramidální jednotky $\{\text{SeO}_3\}$ (Obr. 72). Klastr $[\text{Mo}_5\text{O}_{21}\text{Se}_2]^{4-}$ je součástí struktury monohydrátu $[\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2]_2^{2+} \cdot [\text{Mo}_5\text{O}_{21}\text{Se}_2]^{4-} \cdot \text{H}_2\text{O}$ a trihydrátu $[\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2]_2^{2+} \cdot [\text{Mo}_5\text{O}_{21}\text{Se}_2]^{4-} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, v nichž jako organické složky vystupují protonizované formy 4,4'-bipyridinu a piperidinu. Dalšími sloučeninami s uvedeným aniontovým klastrem či s klastry strukturálně odvozenými jsou např. $[\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2^+]_4 \cdot [\text{Mo}_5\text{O}_{21}\text{Se}_2]^{4-} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [443], $[(\text{NH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_4^{2+}]_2 \cdot [\text{Mo}_5\text{O}_{21}\text{Se}_2]^{4-} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [444], $[\text{Cu}^{2+}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot [\text{Mo}_5\text{O}_{21}\text{Se}_2]^{4-}$ [445], $[\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_3\text{O}^+]_4 \cdot [\text{Mo}_5\text{O}_{21}\text{Se}_2]^{4-} \cdot (\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3\text{O})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [446].

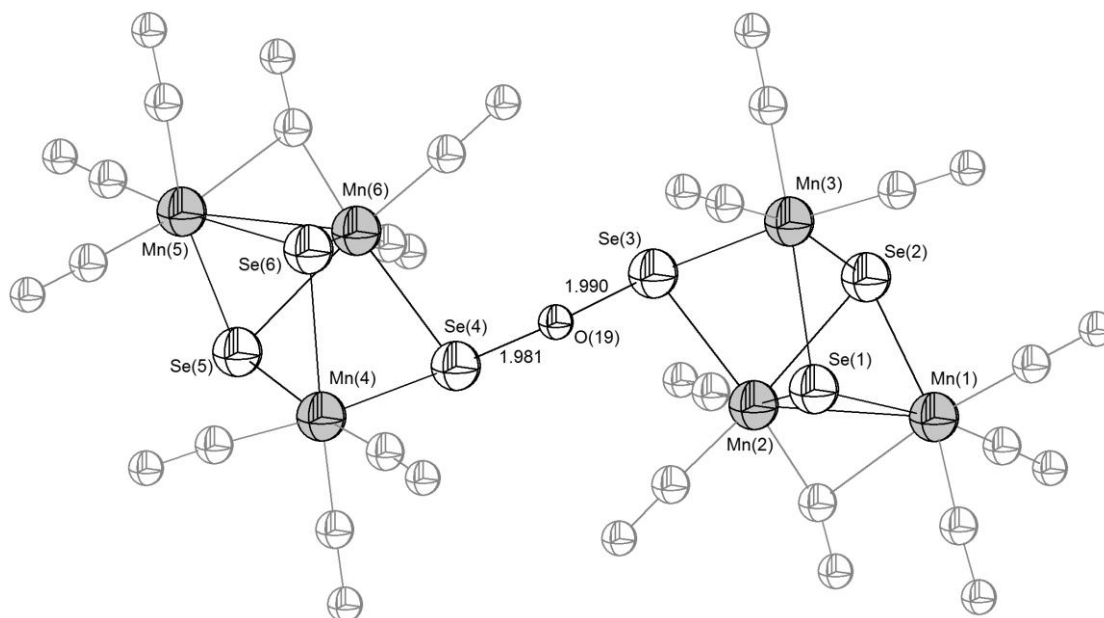


Obr. 72. Aniontový klastr $[\text{Mo}_5\text{O}_{21}\text{Se}_2]^{4-}$ (resp. $[\text{Mo}_5\text{O}_{15}(\text{SeO}_3)_2]^{4-}$), který je součástí hydrátů $[\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2]_2^{2+} \cdot [\text{Mo}_5\text{O}_{21}\text{Se}_2]^{4-} \cdot \text{H}_2\text{O}$ a $[\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2]_2^{2+} \cdot [\text{Mo}_5\text{O}_{21}\text{Se}_2]^{4-} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [442].

Vedle klastrů, v nichž se uplatňují anionty SeO_3^{2-} , byly strukturálně charakterizovány i klastry, jejichž výstavby se jako ligand účastní benzenseeninová kyselina $\text{C}_6\text{H}_5\text{Se}(\text{O})\text{OH}$ [447]. Klastry $[\text{Mn}_7\text{O}_8(\text{O}_2\text{SeC}_6\text{H}_5)_8(\text{O}_2\text{CCH}_3)(\text{H}_2\text{O})]$ a $[\text{Mn}_7\text{O}_8(\text{O}_2\text{SeC}_6\text{H}_5)_8(\text{H}_2\text{O})]$ byly připraveny reakcí $\text{C}_6\text{H}_5\text{Se}(\text{O})\text{OH}$ s komplexem $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ v acetonitrilu, z něhož první z uvedených klastrů krystalizuje jako solvát se šesti

molekulami. Druhý klastr byl připraven krystalizací z dichlormethanu se dvěma solvatačními molekulami. Základem struktury obou klastrů je neobvyklé jádro $[\text{Mn}_7\text{O}_8]^{9+}$, které je složeno z centrální jednotky $[\text{Mn}^{\text{III}}(\mu_3\text{-O})_4]^+$ s navázanými stavebními jednotkami $[\text{Mn}_2^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_2]^{4+}$ a $[\text{Mn}_2^{\text{IV}}(\mu\text{-O})(\mu_3\text{-O})]^{4+}$. V obou klastrech vystupují ligandy $\text{C}_6\text{H}_5\text{Se}(\text{O})\text{O}^-$ jako můstkové ligandy mezi sousedícími atomy manganu. Četné a poměrně silné interakce $\text{Se}\cdots\text{O}$ lze zaznamenat mezi atomem selenu a kyslíky z jednotky $[\text{Mn}_7\text{O}_8]^{9+}$ (nejkratší vzdálenost činí 2,544 Å). Obě sloučeniny, nesoucí ve své struktuře výše diskutované klastry, vykazují unikátní a neobvyklé magnetické vlastnosti, které byly předmětem podrobnějšího studia.

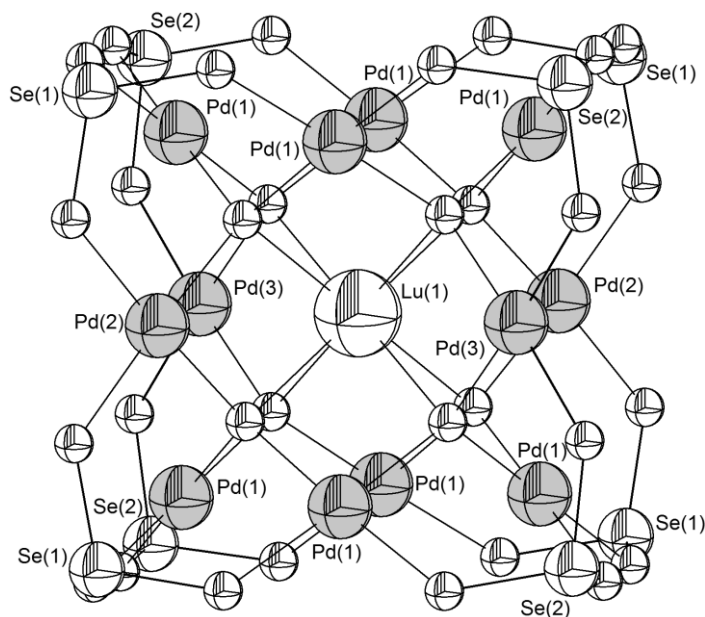
Dalším klastrem obsahujícím mangan je klastr $[\text{Se}_6\text{Mn}_6\text{O}(\text{CO})_{18}]^{4-}$ obsažený ve sloučenině $[\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}^+]_4 \cdot [\text{Se}_6\text{Mn}_6\text{O}(\text{CO})_{18}]^{4-}$ [448]. Stavebními jednotkami tohoto klastru jsou dva menší klastry $\{\text{Se}_3\text{Mn}_3(\text{CO})_9\}$ spojené Se–O–Se můstkem (Obr. 73). Uvedený klastr vzniká z klastru $[\text{Se}_6\text{Mn}_6(\text{CO})_{18}]^{4-}$ v němž jsou dvě jednotky $\{\text{Se}_3\text{Mn}_3(\text{CO})_9\}$ spojené vazbou Se–Se inzercí atomu kyslíku. Klastr $[\text{Se}_6\text{Mn}_6(\text{CO})_{18}]^{4-}$ velmi ochotně podléhá nejen uvedené oxidaci spojené s inzercí kyslíku, ale za mírných podmínek reaguje i s elementárním selenem za vzniku klastru $[\text{Se}_{10}\text{Mn}_6(\text{CO})_{18}]^{4-}$.



Obr. 73. Klastr $[\text{Se}_6\text{Mn}_6\text{O}(\text{CO})_{18}]^{4-}$ ve sloučenině $[\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}^+]_4 \cdot [\text{Se}_6\text{Mn}_6\text{O}(\text{CO})_{18}]^{4-}$ [448]. Pro přehlednost jsou karbonylové ligandy znázorněny šedou barvou a atomy manganu mají tmavěšedou výplň.

V rámci obsáhlé studie byla připravena série strukturně analogických sloučenin typu $\text{Na}_n[\text{MO}_8\text{Pd}_{12}^{\text{II}}\text{L}_8] \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($y = 10\text{--}37$) s centrální jednotkou $[\text{MO}_8\text{Pd}_{12}^{\text{II}}\text{L}_8]^{n-}$ (kde $\text{M} = \text{Sc}^{3+}$,

Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Lu^{3+} a $\text{L} = \text{C}_6\text{H}_5\text{AsO}_3^{2-}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3^{2-}$, SeO_3^{2-}), které představují nikoliv výjimečný případ přechodu mezi sloučeninami obsahujícími klastry a sloučeninami s komplexní 3D strukturou [449]. V některých sloučeninách z této série vystupuje jako μ_3 ligand seleničitanový anion SeO_3^{2-} (Obr. 74). Základem struktury všech sloučenin uvedeného složení je kuboid $\{\text{Pd}_{12}^{\text{II}}\text{O}_8\}$ v němž je enkapsulován některý z výše uvedených kationtů kovů (v případě $\text{L} = \text{SeO}_3^{2-}$ s výjimkou Sc^{3+}), na povrchu kuboidu se nachází osm aniontů SeO_3^{2-} a v další sféře se nacházejí sodné kationty a molekuly vody.



Obr. 74. Stavební jednotka $[\text{LuO}_8\text{Pd}_{12}(\text{SeO}_3)_8]$ v $\text{Na}_5[\text{LuO}_8\text{Pd}_{12}(\text{SeO}_3)_8] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ [449]. Pro větší přehlednost mají atomy palladia tmavěšedou výplň.

Mimo v této kapitole podrobněji diskutovaných klastrů byly nedávno izolovány a strukturně charakterizovány i další klastry, některé i velmi objemné. Podrobnější rozbor těchto sloučenin je nad rámec předkládané studie, pro úplnost je proto uveden alespoň jejich základní přehled. Zmínku si zaslouží např. další klastry Dawsonovu typu (resp. jejich fragmenty) o složení $\text{Na}_{12}^+[\text{C}_{14}\text{H}_{61}\text{O}_{204}\text{Se}_8\text{Sn}_7\text{W}_{54}]^{19-} \cdot 7[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+] \cdot 64\text{H}_2\text{O}$, obsahující nanoklastrovou jednotku $\{\text{Se}_8\text{Sn}_7\text{W}_{54}\}$ se schopností fotokatalytické evoluce vodíku, a dále sloučenina o složení $\text{Na}_5^+[\text{C}_{16}\text{H}_{58}\text{O}_{113}\text{Se}_6\text{Sn}_8\text{W}_{28}]^{9-} \cdot 4[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+] \cdot 52\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, v jejíž struktuře lze nalézt řetězce odpovídající složení $\{\text{Se}_{16}\text{Sn}_{11}\text{W}_{56}\}$ a unikátní stavební bloky $\{\beta\text{-Se}_2\text{W}_{15}\}$ a $\{\gamma\text{-Se}_2\text{W}_{14}\}$ [450]. Atomy cínu, vzájemně spojené s atomy selenu prostřednictvím kyslíkových můstků, jsou stavebními bloky klecovité struktury $\{\text{Se}_8\text{Sn}_4\text{O}_{18}\}$ v dalším komplexu o složení $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{Sn})_4(\mu_2\text{-O})_2(\text{O}_2\text{SeC}_6\text{H}_4\text{F})_8]$ s můstkovými ligandy $[p\text{-F-C}_6\text{H}_4\text{SeO}_2]^-$ [451]. Pomocí technologie 3D tisku byl po nanesení reaktantů sledován průběh vzniku krystalů

sloučeniny $\text{Na}_4^+[\text{W}_{19}\text{Co}_2^{\text{II}}\text{O}_{61}\text{Cl}(\text{SeO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{9-} \cdot 2(\text{Cl}^-) \cdot 7[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, analogická sloučenina byla připravena i s klastry s ionty Mn^{II} na místo iontů Co^{II} [452]. Sandwichově uspořádané klastry $[\alpha\text{-SeW}_9\text{O}_{33}]^{8-}$ jsou součástí komplexů s kationty manganu v různých oxidačních stavech (Mn^{II} a Mn^{III}), komplexu $\text{K}_8[(\text{Mn}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{WO})(\text{SeW}_9\text{O}_{33})_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ a komplexu $\text{K}_6[(\text{Mn}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{WO})(\text{SeW}_9\text{O}_{33})_2] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ [453]. Atomy manganu jsou centrálními atomy v $\text{Na}_6^+[\text{H}_{12}\text{ClMn}_4\text{Se}_6\text{W}_{24}\text{O}_{100}]^{13-} \cdot 7[\text{C}_5\text{H}_{14}\text{NO}_2]^+ \cdot 37\text{H}_2\text{O}$, značně objemném klastru, jehož stavebními jednotkami jsou dva klastry $[\text{Se}_2\text{W}_{12}\text{O}_{46}]^{12-}$ [454]. Objemný klastr $[\text{Ag}_{16}(\text{SeO}_4)(\text{S}_2\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2)_{12}]_2(\text{PF}_6)_4$ obsahující 32 atomů stříbra a centrální selenanový anion SeO_4^{2-} vzniká dimerizací klastru s 16 atomy stříbra [455]. Rovněž klastr $[\text{SeW}_{12}\text{O}_{40}]^{2-}$ Kegginova typu, který je součástí hydrotermálně připraveného komplexu $[\text{Cu}_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_4\text{Cl}][\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{SeW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, obsahuje jako centrální jednotku selenanový anion SeO_4^{2-} [456]. Měďnatý kation s 2,2'-bipyridinem jako ligandem je i součástí klastrů spojených do nekonečných řetězců $[\text{CuSeMo}_3\text{O}_{12}]_n$ ve struktuře komplexu $[(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)\text{CuSeMo}_3\text{O}_{12}]_n$ [457]. Nedávno byla publikována i příprava několika oxo-hydroxo klastrů obsahujících ve struktuře vedle atomů selenu i atomy antimonu a fosforu o složení $[(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{Sb}]_4(\text{O})_3(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5\text{SeO}_2)_2((\text{CH}_3)_3\text{CPO}_3)_4((\text{CH}_3)_3\text{CPO}_3\text{H}_2)_2$, dále klastr o složení $[(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Sb})_4(\text{O})_3(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5\text{SeO}_2)_2((\text{CH}_3)_3\text{CPO}_3)_4((\text{CH}_3)_3\text{CPO}_3\text{H}_2)_2]$ a jako poslední klastr $[(\text{CH}_3)_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{Sb}]_2(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5\text{SeO}_2)_2((\text{CH}_3)_3\text{CPO}_3\text{H})_4$ [458].

9.4. Koordinační 2D a 3D polymery

Relativně novou a intenzivně se rozvíjející oblastí v rámci oxosloučenin selenu jsou komplexní materiály (tzv. koordinační polymery), v jejichž struktuře vystupují velmi často anionty SeO_3^{2-} nebo SeO_4^{2-} a obvykle záporný náboj anorganické kostry je kompenzován kladně nabitými organickými kationty. Specifickou a v současné době velmi atraktivní podmnožinu v rámci koordinačních polymerů pak představují tzv. MOF (Metal Organic Frameworks), což jsou porézní sloučeniny, v nichž jsou anorganické části (kovové ionty nebo klastry) spojeny organickými linkery (nejčastěji např. oxidickými a karboxylátovými jednotkami). Při syntéze těchto sloučenin jsou velmi často používány solvotermální techniky (sloučenina kovu, např. ve formě soli, je společně s ligandem a vysokovroucím rozpouštědlem zahřívána na vysokou teplotu v utěsněné nádobě), využívány jsou i jiné techniky syntéz, např. mikrovlnné, elektrochemické nebo syntézy bez využití solventů (využívající např. reakci mezi plynem a pevnou látkou nebo ko-sublimaci). Alternativou je rovněž tzv. postsyntetická modifikace, která spočívá ve výměně již použitých ligandů.

V rámci následujícího textu nebude rozlišováno mezi koordinačními polymery a MOF, mimo jiné proto, že i v rámci literárních zdrojů v tomto ohledu nepanuje zcela jednotná klasifikace. Snaha řešit tento neutěšený stav existuje, ne vždy je však účinná - názvosloví pro již známé struktury jsou zveřejňovány databází RCSR (Reticular Chemistry Structure Resource). Diskutovány jsou takové sloučeniny, které lze obecně označit jako koordinační polymery a jejichž anorganický skelet je tvořen buď vrstvami (2D) nebo se jedná o anorganické prostorově zesíťované struktury (3D). Jednodušší komplexní struktury byly diskutovány v předchozích kapitolách (kap. 9.1. *Selen jako centrální atom* a 9.2. *Komplexní izolované a řetězovité struktury*).

Základní struktura těchto sloučenin je mnohdy analogická rozmanitým strukturám v přírodě se přirozeně vyskytujících minerálů a není proto překvapivé, že i syntetické postupy jsou mnohdy geochemickými procesy inspirovány (v současné době je známo a International Mineralogical Association potvrzeno více než třicet různých minerálů na bázi seleničitanů nebo selenanů, přičemž jejich počet se zdvojnásobil až v posledních dvaceti letech). Tento trend je v přímé vazbě s rostoucím zájmem o syntézu analogických materiálů a se značným nárustem nově objevených a popsanych struktur. Současný přístup ke klasifikaci syntetických sloučenin se v různých zdrojích odlišuje, řada z relativně jednoduchých sloučenin, které jsou v současnosti ještě stále prezentovány a klasifikovány jako běžné smíšené soli již v mnohém, především pak svojí komplexní strukturou, spadají do oblasti těchto oxidických materiálů. Uvedeným komplexním syntetickým materiálům, v nichž vystupují anionty oxokyselin selenu je souhrnně věnována podkapitola 5.3. *Anorganické polymerní materiály na bázi aniontů oxokyselin selenu*.

Následující kapitoly 9.5. *Koordinační 2D a 3D struktury na bázi seleničitanů* a 9.6. *Koordinační 2D a 3D struktury na bázi selenanů* jsou věnovány nejčastějším případům diskutovaných typů sloučenin, tj. sloučeninám, které ve své 2D či 3D struktuře obsahují anionty SeO_3^{2-} nebo SeO_4^{2-} . Aktuálně byla velmi podrobně zpracována problematika možných způsobů syntéz tohoto typu oxosloučenin selenu (sloučenin na bázi seleničitanů SeO_3^{2-} nebo selenanů SeO_4^{2-}), tedy především syntéz zahrnujících chemickou depozici z plynné fáze, hydrotermální techniky a evaporační metody [459]. Z uvedeného důvodu jsou následující kapitoly pojaty jako základní přehled známých struktur a strukturních motivů.

9.5. Koordinační 2D a 3D struktury na bázi seleničitanů

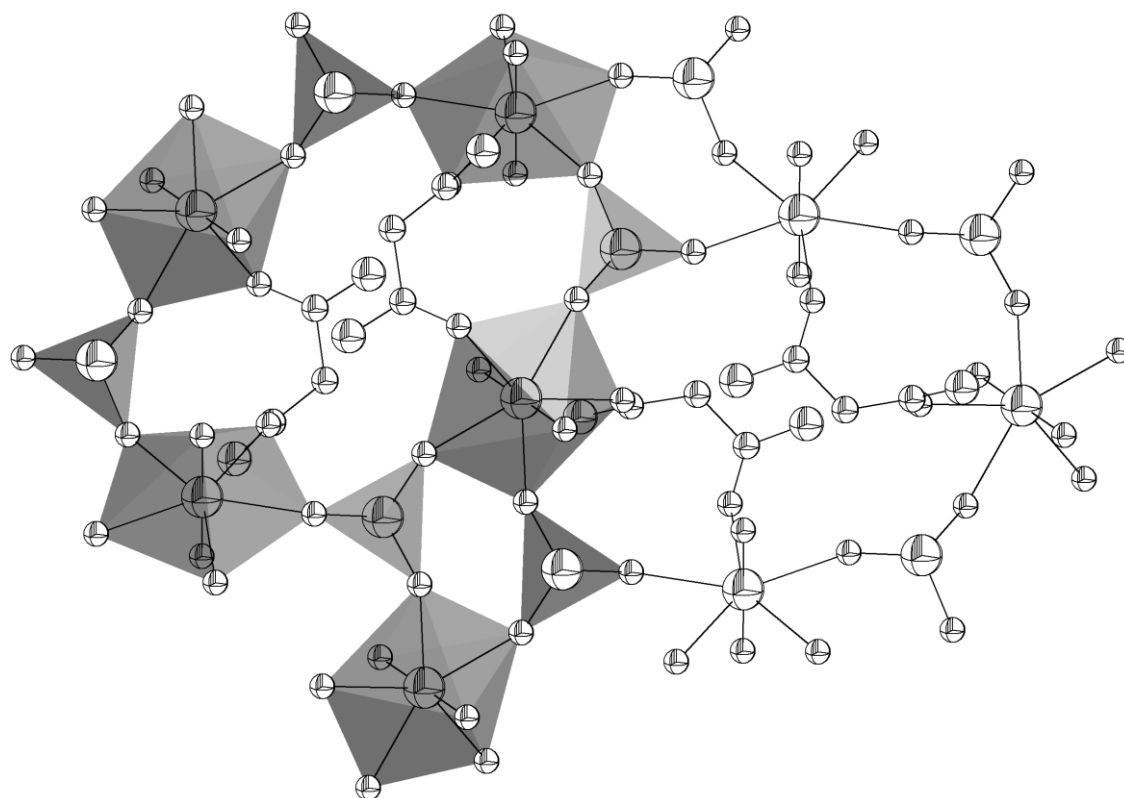
Koordinační sloučeniny obsahující ve své 2D nebo 3D struktuře seleničitanové anionty SeO_3^{2-} představují velmi početnou skupinu oxosloučenin selenu. Tato skutečnost není nijak překvapivá, je-li vzata v úvahu větší stabilita sloučenin Se^{IV} oproti sloučeninám Se^{VI} a rovněž zjevná tendence oxosloučenin selenu k řetězení i k tvorbě sítí, ať již prostřednictvím Se–O vazeb (včetně donor-akceptorních) nebo snahou o navýšení koordinačního čísla prostřednictvím interakcí s dalšími elektronegativními atomy (typicky interakcí $\text{Se}\cdots\text{O}$). Aktuálně je 2D a 3D struktur na bázi seleničitanů známo mnoho desítek a jejich počet každoročně významně narůstá. Téma týkající se nových způsobů syntéz tohoto typu sloučenin obsahujících seleničitanové anionty je předmětem intenzivního výzkumu již několik let [460].

Jakým způsobem je možné přejít od izolovaných struktur k trojdimenzionálním, názorně dokládá studie věnovaná seleničitanům dioxovanadičným a seleničitanům vanadylu(+2) s bidentátními organickými diaminy. Vhodnou volbou ligandů a moderováním reakčních podmínek byly připraveny sloučeniny: $(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{VO}_2)_2\text{SeO}_3$, $(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{VO})\text{SeO}_3$, $(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)\text{V}_2\text{Se}_2\text{O}_8$, and $(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{V}_4\text{Se}_3\text{O}_{15}\cdot\text{H}_2\text{O}$ [461]. Sloučenina $(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{VO}_2)_2\text{SeO}_3$ představuje adukt seleničitanu dioxovanadičného s 1,10-fenatrolinem. Vzhledem k poměrně značným sterickým nárokům organického donoru je znemožněn vznik komplexnější struktury a ve struktuře se mezi jednotlivými anorganickými fragmenty uplatňují pouze slabé elektrostatické interakce. Adukt seleničitanu vanadylu(+2) s 2,2'-bipyridinem, $(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{VO})\text{SeO}_3$, vytváří nekonečné řetězce tvořené oktaedry $\{\text{VO}_4\text{N}_2\}$ a trigonálními pyramidami $\{\text{SeO}_3\}$, obklopené organickými ligandy. Vrstevnatou strukturu vytváří $(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)\text{V}_2\text{Se}_2\text{O}_8$, která sestává z řetězců $\{(\text{VO})_2(\text{SeO}_3)_2\}_\infty$ spojených bidentátním ligandem 4,4'-bipyridinem. Trojdimenzionální síť sloučeniny $(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{V}_4\text{Se}_3\text{O}_{15}\cdot\text{H}_2\text{O}$ je tvořena uskupeními $\{\text{V}_4\text{Se}_3\text{O}_{16}\}_\infty$ vzájemně propojených molekulami 4,4'-bipyridinu. Ve struktuře jsou přítomny dvě odlišné jednotky obsahující vanad v oxidačních číslech IV a V, deformovaně trigonálně bipyramidální $\{\text{VO}_4\text{N}\}$ a oktaedrický $\{\text{VO}_5\text{N}\}$.

Sloučeniny $[\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2][\text{CoV}_2\text{Se}_2\text{O}_{10}(\text{H}_2\text{O})]$ a $[\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2][\text{NiV}_2\text{Se}_2\text{O}_{10}(\text{H}_2\text{O})]$, kde $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$ představuje 4,4'-bipyridin, mají trojdimenzionální strukturu skládající se ze dvou stavebních podjednotek, z nekonečných řetězců $\{(\text{VO}_2)(\text{SeO}_3)\}_\infty$ nesoucích záporný náboj a z kladně nabitých fragmentů $\{[\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2][\text{Co}(\text{H}_2\text{O})]\}^{2+}$ [462]. Nekonečné řetězce $\{(\text{VO}_2)(\text{SeO}_3)\}_\infty$ jsou tvořeny klastry $[\text{V}_2\text{Se}_4\text{O}_{14}]^{4-}$ spojené vzájemně trigonálně

bipyramidálními jednotkami $\{VO_4N\}$. Molekula 4,4'-bipyridinu vystupuje jako bidentátní ligand a spojuje atom kobaltu či niklu s atomem vanadu za vzniku 3D sítě. Sloučeniny byly syntetizovány s využitím hydrotermální metody. Vrstevnatou strukturu má sloučenina o složení $[H_3NCH_2CH_2NH_3][VO_5(SeO_3)_2]$ se střídajícími se jednotkami $\{VO_5\}$ a $\{SeO_3\}$, v jejíž struktuře se mezi vrstvami nachází protonizované molekuly ethylendiaminu [463].

Vrstevnatou strukturu má adukt seleničitanu uranylu s diamidem kyseliny malonové o složení $[(C_3H_6N_2O_2) \cdot UO_2SeO_3]_\infty$ [464]. Struktura je tvořena pentagonálně bipyramidálními jednotkami $\{UO_7\}$ a trigonálně pyramidálními jednotkami $\{SeO_3\}$ spojených vrcholy, v nichž se nacházejí společně sdílené můstkové atomy kyslíku (Obr. 75). Vrstvy jsou tvořeny dvěma typy cyklů, většími $(-U-O-Se-O-)_4$, které obsahují čtyři jednotky $\{UO_7\}$ a čtyři jednotky $\{SeO_3\}$. Menší cykly $(-U-O-Se-O-)_2$ obsahují po dvou jednotkách každého typu. V prostoru většího cyklu se nad a pod rovinou nachází bidentátní organické ligandy $O=C(NH_2)CH_2(NH_2)C=O$ koordinující se na terminálními atomy kyslíku na dva různé atomy uranu.



Obr. 75. Vrstva ve struktuře aduktu seleničitanu uranylu s diamidem kyseliny malonové o složení $[(C_3H_6N_2O_2) \cdot UO_2SeO_3]_\infty$ [464].

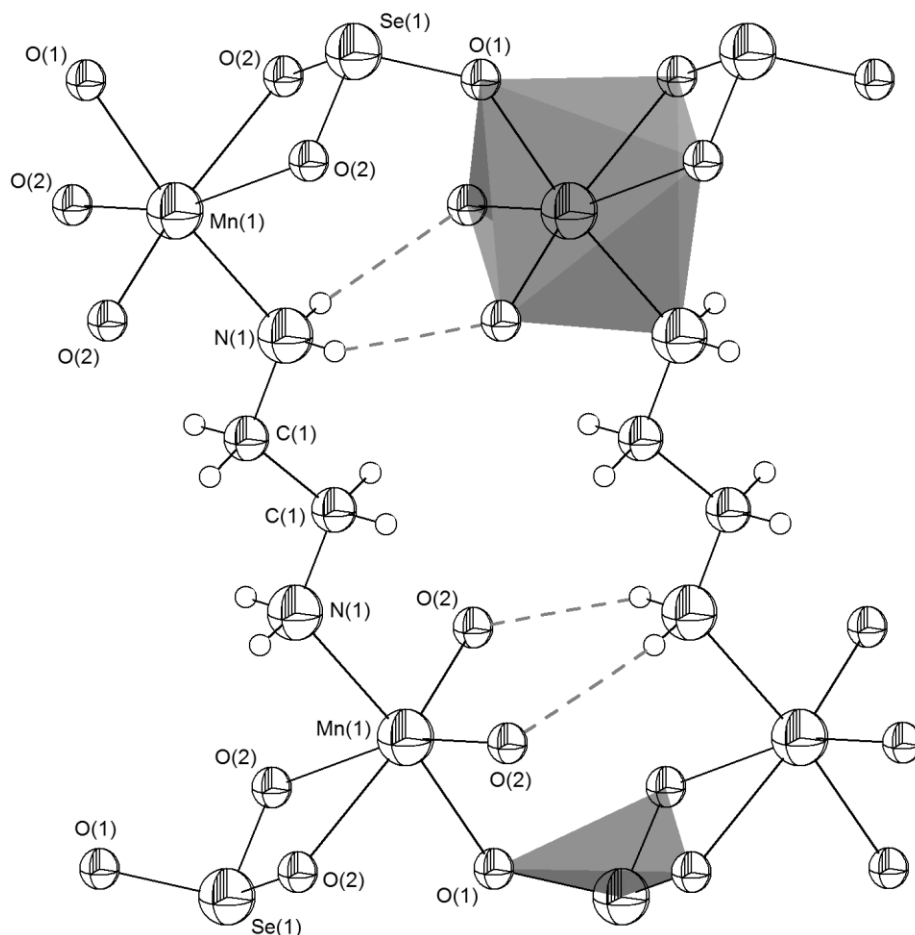
Hydrotermální syntézou byly reakcí oxidu seleničitého a oxidu zinečnatého za přítomnosti organického aminu připraveny dvě sloučeniny na bázi seleničitanu zinečnatého, $[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2]_2 \cdot \text{Zn}_4(\text{SeO}_3)_4$ a $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]_4 \cdot \text{Zn}_4(\text{SeO}_3)_8$ [465]. Struktura sloučeniny $[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2]_2 \cdot \text{Zn}_4(\text{SeO}_3)_4$ je založena na tetraedrických jednotkách $\{\text{ZnO}_3\text{N}\}$ a ψ -pyramidálních jednotkách $\{\text{SeO}_3\}$. Struktura $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]_4 \cdot \text{Zn}_4(\text{SeO}_3)_8$ je tvořena řetězci vzájemně propojených jednotek $\{\text{ZnO}_3\text{N}\}$ a $\{\text{SeO}_3\}$, řetězce jsou navzájem mezi sebou spojeny kationty $\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$.

Poměrně unikátní trojdimenzionální strukturu lze najít v případě sloučeniny na bázi seleničitanu kobaltnatého $[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2]_{0,5} \cdot \text{CoSeO}_3$, v níž jako organický ligand opět vystupuje ethylendiamin [466]. Struktura je tvořena dvojšroubovicí z řetězců s motivem $\{\text{CoSeO}_3\}_\infty$ spojených vzájemně koordinačně navázanými molekulami ethylendiaminu.

Šťavelanové ionty jsou též dobrým stavebním prvkem hybridních anorganicko-organických struktur. Využity byly i v případě struktur na bázi selenanů (viz kap. 9.6. *Koordinační 2D a 3D struktury na bázi selenanů*). Vrstevnatá struktura $[\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2]_2[\text{In}_2(\text{SeO}_3)_2(\text{C}_2\text{O}_4)]$ je tvořena kationty In^{III} spojenými anionty SeO_3^{2-} a $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ [467]. Takto formované hybridní anorganicko-organické vrstvy jsou vzájemně poutány prostřednictvím $\pi \cdots \pi$ interakcí mezi bipyridinovými ligandy. Sloučenina $[\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2]_2[\text{In}_2(\text{SeO}_3)_2(\text{C}_2\text{O}_4)]$ byla připravena hydro/solvotermální technikou zahrnující syntézu ligandů *in situ*.

Prvními strukturálně charakterizované sloučeniny na bázi seleničitanů gallia a india templátované organickými molekulami představují sloučeniny reprezentované vzorci $[\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2]^{2+}[\text{Ga}_2\text{F}_6(\text{SeO}_3)]^{2-}$, $[\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2]^{2+}[\text{GaF}_3(\text{SeO}_3)]^{2-}$, $[\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2]^{2+}[\text{InF}_3(\text{SeO}_3)]^{2-}$, $[\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2]^{2+}[\text{GaF}(\text{SeO}_3)(\text{C}_2\text{O}_4)]^{2-} \cdot \text{H}_2\text{O}$ a $[\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2]_2^{2+}[\text{Ga}_4\text{F}_2(\text{SeO}_3)_6(\text{C}_2\text{O}_4)]^{4-} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [468]. Struktury, které uvedené sloučeniny zaujímají, představují jak jednodimenzionální (řetězce), tak dvojdimenzionální (vrstevnaté) i trojdimenzionální (zesíťované) uspořádání. Zatímco struktura $[\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2]^{2+}[\text{Ga}_2\text{F}_6(\text{SeO}_3)]^{2-}$ (kde $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2^{2+}$ představuje triethylendiammonium(2+)) je tvořena pouze řetězci vystavenými z trojjaderných jednotek $\{\text{Ga}_3\text{F}_3\}$ zastřešených seleničitanovými anionty, je struktura izostrukturálních sloučenin $[\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2]^{2+}[\text{GaF}_3(\text{SeO}_3)]^{2-}$ a $[\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2]^{2+}[\text{InF}_3(\text{SeO}_3)]^{2-}$ vrstevnatá. Záporně nabitě vrstvy jsou tvořeny stavebními jednotkami $\{\text{MF}_3(\text{SeO}_3)\}$ (kde $\text{M} = \text{Ga}, \text{In}$), jejichž náboj je kompenzován protonizovanými molekulami ethylendiaminu $\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$. Sloučenina $[\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2]^{2+}[\text{GaF}(\text{SeO}_3)(\text{C}_2\text{O}_4)]^{2-} \cdot \text{H}_2\text{O}$ je opět tvořena pouze záporně nabitými řetězci s motivem $\{\text{GaF}(\text{SeO}_3)(\text{C}_2\text{O}_4)\}$, náboj těchto řetězců je kompenzován kationty

piperazinia(2+). V řetězci vystupují šťavelanové anionty jako bidentátní a seleničitanové anionty jako tridentátní ligandy. Struktura poslední z uvedených sloučenin, $[\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2]_2^{2+}[\text{Ga}_4\text{F}_2(\text{SeO}_3)_6(\text{C}_2\text{O}_4)]^{4-} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, je trojdimenzionální, tvořená vrstvami obsahujícími gallité a fluoridové ionty a seleničitanovými anionty. Vrstvy jsou vzájemně spojeny v zesíťovanou strukturu šťavelanovými anionty.



Obr. 76. Struktura $[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2]_{0,5}[\text{MnSeO}_3]$ znázorňující spojení dvou vrstev prostřednictvím molekul ethylenaminu [469].

Struktura $[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2]_{0,5}[\text{MnSeO}_3]$ je zesíťovaná (Obr. 76), tvořená vrstvami složenými z oktaedrických jednotek $\{\text{MnO}_5\text{N}\}$ a pyramidálních jednotek $\{\text{SeO}_3\}$ [469]. Vrstvy jsou vzájemně propojeny řetězci ethylenaminu, atomy dusíku se koordinují na atomy Mn^{II} . Všechny atomy kyslíku ze stavebních jednotek $\{\text{MnO}_5\text{N}\}$ jsou atomy kyslíku, které přísluší aniontům SeO_3^{2-} .

Záporně nabitě vrstvy složené z periodicky se opakujících jednotek $\{\text{CdCl}_2(\text{HSeO}_3)_2\}$ jsou základem struktury $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3]^{2+}[\text{CdCl}_2(\text{HSeO}_3)_2]^{2-}$ [470]. Kademnaté ionty mají oktaedrické koordinační okolí, s chloridovými ionty v *trans*-poloze. Ve struktuře

se uplatňují četné vodíkové můstky. Záporný náboj vrstev je kompenzován kationty $\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ umístěných mezi jednotlivými vrstvami.

Z hlediska struktury nabízí zajímavé srovnání i série sloučenin $[\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2]^{2+}[\text{Cu}(\text{SeO}_3)_2]^{2-}$, $[\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2][\text{CuSeO}_3]$, $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3]^{2+}[\text{CuCl}_2(\text{HSeO}_3)]^{2-}$, $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3]^{2+}[\text{CoCl}_2(\text{HSeO}_3)]^{2-}$, $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3]^{2+}[\text{Cu}_2(\text{SeO}_3)_2(\text{HSeO}_3)]_2^{2-} \cdot \text{H}_2\text{O}$ a $[\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2]^{2+}[\text{Cu}_2(\text{Se}_2\text{O}_5)_3]^{2-}$ [471]. Struktura $[\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2]^{2+}[\text{Cu}(\text{SeO}_3)_2]^{2-}$ je tvořena záporně nabitými řetězci s opakujícím se motivem $\{\text{Cu}(\text{SeO}_3)_2\}$, které jsou obklopeny kationty piperazina(2+). Měďnaté kationty zauímají ve struktuře čtvercově planární uspořádání, obklopeny jsou čtyřmi různými anionty SeO_3^{2-} a vytvářejí tak uskupení $\{\text{CuO}_4\}$. Mezi jednotlivými řetězci se uplatňují slabé $\text{Se}\cdots\text{O}$ interakce (3,333 Å), které sdružují řetězce do vrstev. Ve sloučenině $[\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2][\text{CuSeO}_3]$ je koordinační okolí trigonálně bipyramidální s uskupením $\{\text{CuO}_4\text{N}\}$. Atom dusíku z donorní molekuly imidazolu se koordinuje do jedné z ekvatoriálních pozic. Anorganická část je uspořádána do vrstev, z nichž vyčnívají koordinačně navázané molekuly ligandů, jejichž prostřednictvím jsou do sebe vrstvy pevně zaklesnuty. Sloučeniny $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3]^{2+}[\text{MCl}_2(\text{HSeO}_3)]^{2-}$ (kde $\text{M} = \text{Cu}, \text{Co}$) jsou izostrukturální a sestávají z vrstev o složení $\{\text{MCl}_2(\text{HSeO}_3)\}$. Anorganické vrstvy jsou vzájemně spojeny s organickými molekulami umístěnými mezi nimi prostřednictvím četných vodíkových můstků, které se uplatňují mezi protonizovanými molekulami ethylendiaminu a atomy vodíku a chloru v anorganických vrstvách. V rámci anorganické vrstvy se uplatňují i vodíkové můstky zprostředkované atomem vodíku v hydrogenseleničitanovém aniontu HSeO_3^- . Atomy mědi ve sloučenině $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3]^{2+}[\text{Cu}_2(\text{SeO}_3)_2(\text{HSeO}_3)]_2^{2-} \cdot \text{H}_2\text{O}$ zauímají čtvercově pyramidální uspořádání $\{\text{CuO}_5\}$, resp. při zvážení i slabších interakcí, ψ -oktaedrické uspořádání. Struktura je trojdimenzionální, organické fragmenty jsou zcela obklopeny anorganickou maticí. Sloučenina $[\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2]^{2+}[\text{Cu}_2(\text{Se}_2\text{O}_5)_3]^{2-}$ je prvním diseleničitanem s kovovým kationtem a organickým templátem. Okolí Cu^{II} je deformovaně oktaedrické, struktura je rovněž prostorově zesíťovaná.

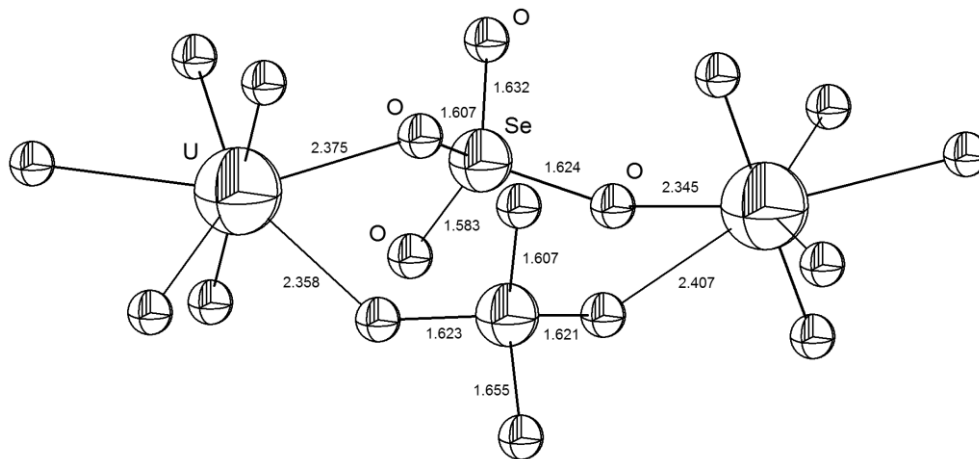
9.6. Koordinační 2D a 3D struktury na bázi selenanů

Komplexní, tzv. "open-framework" struktury, v nichž jako ligand vystupuje selenanový anion v přítomnosti organických molekul, nebyly ještě v relativně nedávné době vůbec známy. Pravděpodobným důvodem, proč se příprava sloučenin tohoto typu dlouho nedařila, je nestabilita Se^{VI} v alkalickém prostředí (v alkalickém prostředí je redukční potenciál $\text{SeO}_4^{2-}/\text{SeO}_3^{2-}$ pouze 0,03 V). V současnosti je těchto sloučenin známo již několik

desítek, což je sice méně, než analogických sloučenin obsahujících ligand seleničitanový (viz kap. 9.5. *Koordinační 2D a 3D struktury na bázi seleničitanů*), ale narůstající pozornost, jaká je těmto hybridním organicko-anorganickým strukturám věnována, dává oprávněný důvod se domnívat, že množství nově popsanych struktur rychle poroste. Významný podíl na narůstajícím počtu popsanych sloučenin mají i nové a alternativní přístupy k metodám syntézy těchto sloučenin (obecně se velmi často jedná o hydrotermální syntézy anebo krystalizace ze směsných roztoků) [459].

Prvními popsanyými sloučeninami tohoto typu byly hydrotermální syntézou připravené selenany obecného vzorce $0.5[\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2]^{2+}[\text{Ln}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SeO}_4^{2-})_2]$, kde $\text{Ln}^{\text{III}} = \text{La}, \text{Nd}$ nebo Pr a dále sloučenina o složení $0.5[\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2]^{2+}[\text{La}^{\text{III}}(\text{SeO}_4^{2-})_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ [472]. Ve sloučeninách, v nichž jako organická molekula a zároveň jako kation vystupuje protonizovaná molekula ethylendiaminu, tj. ve sloučeninách typu $0.5[\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2]^{2+}[\text{Ln}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SeO}_4^{2-})_2]$, zastávají selenanové anionty funkci μ_2 nebo μ_4 ligandů. V případě $0.5[\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2]^{2+}[\text{La}^{\text{III}}(\text{SeO}_4^{2-})_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ je struktura poněkud odlišná, funkci kationtu zastává ion piperazinia a selenanové anionty vystupují jako μ_3 nebo μ_4 ligandy. Ve stejném roce byla publikována i práce popisující přípravu systému se stejným složením jako u prvního typu sloučenin, tedy $[\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2]^{2+}[\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SeO}_4^{2-})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$, ale s odlišným uspořádáním. Ve struktuře se uplatňují i selenanové ligandy ve funkci μ_2 ligandů. Sloučenina byla rovněž připravena hydrotermální syntézou, výchozími látkami byly LaCl_3 , H_2SeO_4 a ethylendiamin. Ve struktuře jsou přítomné dva odlišné typy atomů lanthanu (jeden z La^{III} má koordinační číslo 8, druhý 9) a čtyři odlišné atomy selenu. La^{III} s koordinačním číslem 8 má ve své koordinační sféře 7 atomů kyslíku ze sedmi různých selenanových aniontů a poslední zbývající atom kyslíku pochází z molekuly vody. V případě La^{III} s koordinačním číslem 9 přísluší 7 koordinujících se atomů kyslíku na centrální atom ze šesti selenanových aniontů a dva atomy kyslíku náležejí dvěma molekulám vody. Vazebná vzdálenost $\text{La}-\text{O}$ se pohybuje v rozmezí 2,464 – 2,740 Å v případě La^{III} s koordinačním číslem 8 a 2,457 – 2,893 Å v případě La^{III} s koordinačním číslem 9. Okolí atomu Se^{VI} je ve všech případech, plně v souladu s předpokladem, tetraedrické. Nekonečná struktura je tvořena dvěma odlišnými jednotkami, jejichž základem je La_2Se_4 , z nichž každá obsahuje pouze jeden typ atomů lanthanu. Jednotky jsou navzájem spojeny do nekonečných řetězců motivem $\text{La}-\text{O}-\text{Se}-\text{O}-\text{La}$. Náboj záporně nabitého skeletu o stechiometrickém složení $[\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SeO}_4)_4]^{2-}$ je kompenzován kladně nabitými protonizovanými molekulami ethylendiaminu.

Prostřednictvím dvou rozdílných μ_2 ligandů, 3,3',5,5'-tetramethyl-4,4'-bipyrazolu a selenanového aniontu, je formována trojdimenzionální struktura komplexu s oktaedricky uspořádaným okolím atomu Co^{II} o složení $[\text{Co}_2(\text{L})_4\text{SeO}_4(\text{NCS})_2] \cdot 2\text{CHCl}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, kde $\text{L} = (\text{C}(\text{CCH}_3)_2\text{NNH})_2$, tj. 3,3',5,5'-tetramethyl-4,4'-bipyrazol [473]. Ve struktuře se uplatňují jednotky $\{\text{CoL}_4\}_n$, centrální atomy jsou dále spojeny tetraedry $\{\text{SeO}_4\}$ prostřednictvím kyslíkových můstků. Poslední pozice na centrálním atomu kovu je obsazena terminálním ligandem SCN^- .



Obr. 77. Jeden z typických strukturních motivů selenanů uranylu $[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_3]^{2-}$, v němž selenanový anion SeO_4^{2-} vystupuje jako můstkový ligand dle [474]

Bezesporu nejpočetnější skupinou v rámci této kapitoly jsou sloučeniny na bázi selenanů uranylu. Byla připravena celá řada sloučenin, v mnohých těchto sloučeninách lze nalézt jednotný motiv tvořený lineárním kationtem uranylu UO_2^{2+} , jehož koordinační okolí odpovídá pentagonální bipyramidě $\{\text{U}^{\text{VI}}\text{O}_7\}$ nebo uspořádání $\{\text{U}^{\text{VI}}\text{O}_6(\text{H}_2\text{O})\}$, v případě druhého z uvedených uspořádání se molekula vody koordinuje v ekvatoriální pozici. Tetraedry $\{\text{SeO}_4\}$ vystupují jako tridentátní μ_3 ligandy a prostřednictvím kyslíkových můstků vytvářejí vrstvy o stechiometrii $[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ [475]. Výčet sloučenin publikovaných v této práci je shrnut v Tab. XI, přičemž je uvedeno i rozčlenění připravených sloučenin do dvou různých topologických skupin. První topologická skupina je typická pro sloučeniny, v nichž jako kation vystupuje diprotonovaný lineární amin $\text{H}_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_n\text{NH}_3^+$ kde $n = 5 - 8$ nebo v přítomnosti monoaminu (triethylamin, butylamin), H_3O^+ nebo H_5O_2^+ . Pro druhou topologickou skupinu jsou typické monoaminy s hydrofobními řetězci (*tert*-butylamin, isopropylamin, 4-diethylaminoethylamin), přičemž ve struktuře nejsou přítomny oxoniové kationty. Druhý topologický typ je též typický pro $\text{H}_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_n\text{NH}_3^+$ kde $n = 4$.

Tab. XI. Topologie selenátů uranylu o složení $[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})]$ dle [475]

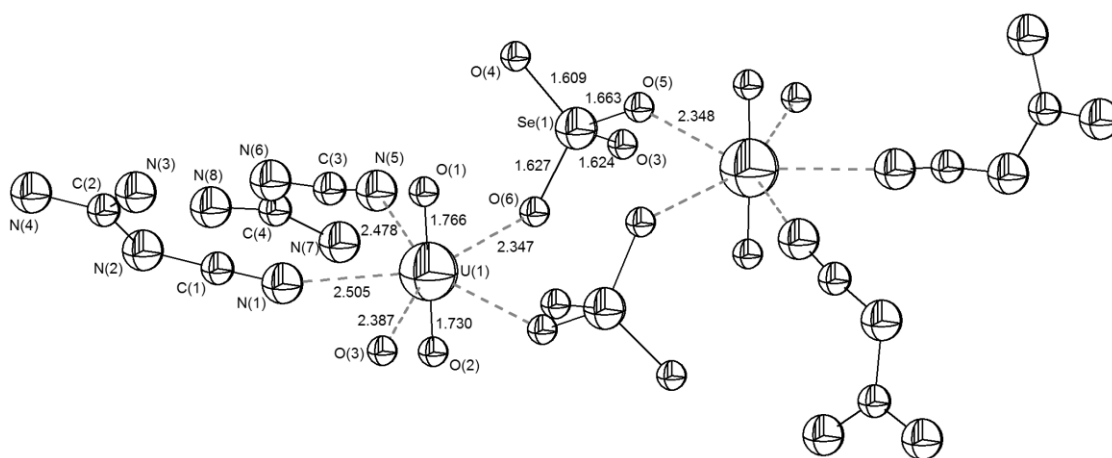
vzorec	báze	topologie
$(\text{H}_3\text{O})[\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}][(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$	triethylamin	I
$(\text{H}_5\text{O}_2)[\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}][(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})]$	triethylamin	I
$[\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}](\text{H}_3\text{O})[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})]$	butylamin	I
$[\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_2][(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})]$	1,6-diaminohexan	I
$[\text{C}_7\text{H}_{20}\text{N}_2][(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$	1,7-diaminoheptan	I
$[\text{C}_5\text{H}_{16}\text{N}_2][(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})]$	1,5-diaminopentan	I
$[\text{C}_8\text{H}_{22}\text{N}_2][(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})]$	1,8-diaminooktan	I
$[\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2][(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})]$	<i>terc</i> -butylamin	II
$[\text{C}_4\text{H}_{14}\text{N}_2][(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_2$	1,4-diaminobutan	II
$[\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}_2][(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$	isopropylamin	II
$[\text{C}_5\text{H}_{16}\text{N}_2][(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$	4-diethylaminoethylamin	II

Byly připraveny i další komplexní selenany uranylu obsahující ve struktuře protonizované diaminy jako kationty kompenzující negativní náboj vrstev. S využitím 1,12-diaminododekanu byl připraven $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{N}_2]_3[(\text{UO}_2)_4(\text{SeO}_4)_8](\text{H}_2\text{O})_5$, který se vyznačuje značně zvlněnými vrstvami o stechiometrii $[(\text{UO}_2)(\text{SeO}_4)_2]^{2-}$ [476]. Vrstevnatou dvoudimenzionální strukturu a velmi podobné složení založené na pentagonálně bipyramidálních jednotkách $\{\text{UO}_7\}$ a tetraedrických jednotkách $\{\text{SeO}_4\}$ mají i další připravené selenáty uranylu o složení $[\text{C}_2\text{H}_8\text{N}^+]_2[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_3]^{2-}(\text{H}_2\text{O})$, $[\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}^+]_2[(\text{UO}_2)(\text{SeO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}(\text{H}_2\text{O})$, $[\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2]^{2+}[(\text{UO}_2)(\text{SeO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}(\text{H}_2\text{O})_2$ a $[\text{C}_6\text{H}_{22}\text{N}_4]^{4+}2[(\text{UO}_2)(\text{SeO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]^{4-}(\text{H}_2\text{O})_2$, v nichž jako kationty kompenzující záporný náboj anorganického skeletu vystupují ethylamonium, benzylamonium, $\text{H}_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3^+$ a $\text{H}_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2^+(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2^+(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3^+$ [425]. Odlišnou, opět však vrstevnatou strukturu, založenou na analogických principech uvedených výše, vykazuje i další sloučenina $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_9\text{NH}_3][(\text{UO}_2)_3(\text{SeO}_4)_5(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_x$ [477]. Nedávno byla připravena i série struktur s methylammonným kationtem: $[\text{CH}_3\text{NH}_3]_2[(\text{UO}_2)(\text{SeO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$, $[\text{CH}_3\text{NH}_3]_2[(\text{UO}_2)(\text{SeO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{CH}_3\text{NH}_3]_2[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_3]$, $[\text{CH}_3\text{NH}_3]_4[(\text{UO}_2)_3(\text{SeO}_4)_5](\text{H}_2\text{O})_4$, s kombinací methylammonia a oxonia: $[\text{CH}_3\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}][(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$, $[\text{CH}_3\text{NH}_3]_4[\text{H}_3\text{O}]_2[(\text{UO}_2)_5(\text{SeO}_4)_8(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_4$ a dále i struktura s H_5O_2^+ : $[\text{CH}_3\text{NH}_3][\text{H}_5\text{O}_2][\text{H}_3\text{O}]_2[(\text{UO}_2)_3(\text{SeO}_4)_5](\text{H}_2\text{O})_4$ [474].

Struktura dalšího z početné rodiny selenanů uranylu $[\text{CH}_6\text{N}_3^+]_2[(\text{UO}_2^{2+})_2(\text{SeO}_4^{2-})_3]$ (kde CH_6N_3^+ představuje guanidinium $(\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{NH}_2^+$) je založena na periodicky se opakujících jednotkách $[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_3]^{2-}$, které tvoří dvoudimensionální vrstvy uranylu vytvořené spojením pentagonálních bipyramid $\{\text{UO}_7\}$ a tetraedrů $\{\text{SeO}_4\}$ prostřednictvím kyslíkových můstků [478]. Vrstvy jsou tvořeny dvěma typy cyklů $(-\text{O}-\text{Se}-\text{O}-\text{U}-)_2$, selenanové anionty vystupují jako μ_3 nebo μ_4 ligandy.

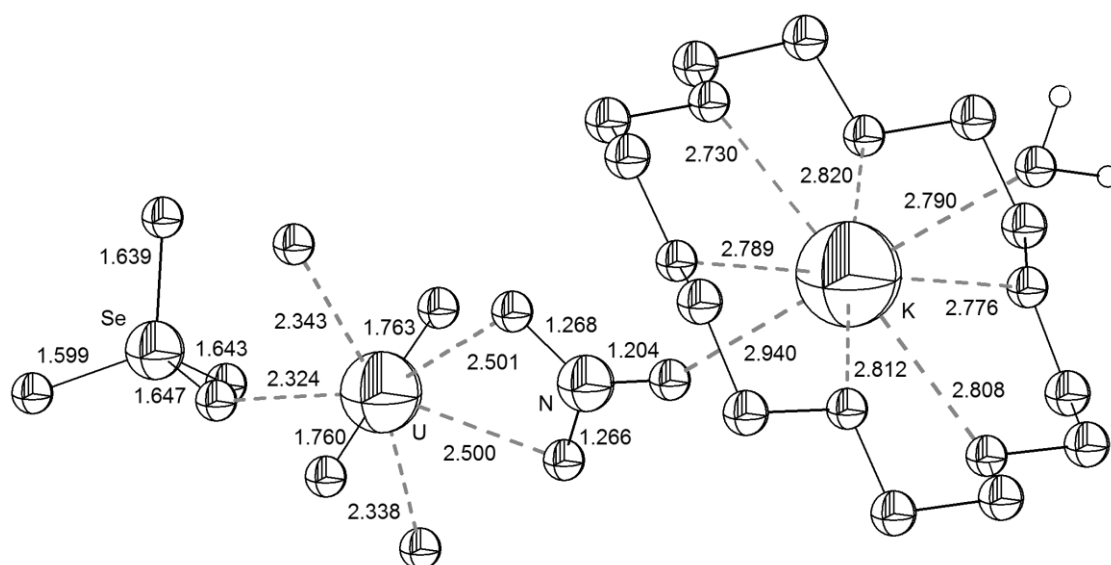
Připraveny byly i vrstevnaté struktury, v nichž mimo selenanového aniontu SeO_4^{2-} vystupuje i anion hydrogenselenanový HSeO_4^- . Záporný náboj anorganického skeletu je opět kompenzován organickými kationty a ionty oxonia, které se nacházejí mezi vrstvami o složení $[(\text{UO}_2)_3(\text{SeO}_4)_4(\text{HSeO}_4)(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$. Příkladem takových struktur, v nichž roli kationtů zastupují methylbutylammonium a oxonium, jsou sloučeniny připravené krystalizací z vodných roztoků a charakterizované vzorci $[\text{H}_3\text{O}][\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}]_2[(\text{UO}_2)_3(\text{SeO}_4)_4(\text{HSeO}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ a $[\text{H}_3\text{O}][\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}][(\text{UO}_2)_3(\text{SeO}_4)_4(\text{HSeO}_4)(\text{H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})]$ [479]. Další takovou izolovanou sloučeninou je i $[\text{CH}_3\text{NH}_3]_{1,5}[\text{H}_5\text{O}_2]_{1,5}[\text{H}_3\text{O}]_3[(\text{UO}_2)_5(\text{SeO}_4)_8(\text{H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{SeO}_4)_{2,6}(\text{H}_2\text{O})_3]$ [474].

Sloučenina $[\text{UO}_2(\text{SeO}_4)(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4)_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ je tvořena řetězci, jejichž strukturálním motivem je jednotka $[\text{UO}_2(\text{SeO}_4)(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4)_2]$ tvořící typické osmičetné cykly $(-\text{O}-\text{Se}-\text{O}-\text{U}-)_2$. Řetězce tvoří prostřednictvím vodíkových vazeb trojdimenzionální strukturu [480]. Koordinační okolí atomu uranu je pentagonálně bipyramidální odpovídající stavební jednotce $\{\text{UO}_5\text{N}_2\}$, v axiálních polohách jsou navázány atomy kyslíku příslušející lineárnímu kationtu uranylu UO_2^{2+} , v ekvatoriálních polohách se na atom uranu koordinují tři tetraedrické jednotky $\{\text{SeO}_4\}$ prostřednictvím kyslíkových můstků. Dvě ekvatoriální pozice jsou obsazeny terminálními ligandy $\text{NCNC}(\text{NH}_2)_2$ (Obr. 78).



Obr. 78. Fragment nekonečného řetězce o složení $[\text{UO}_2(\text{SeO}_4)(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4)_2]$ ve sloučenině $[\text{UO}_2(\text{SeO}_4)(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4)_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Atomy vodíku jsou pro přehlednost vynechány [480].

Sloučenina $[K(C_{12}H_{24}O_6)(H_2O)][(UO_2)(SeO_4)(NO_3)]$ byla připravena společnou krystalizací vodného roztoku $UO_2(NO_3)_2$, H_2SeO_4 , KNO_3 a 18-crown-6 etheru [481]. Ve struktuře se nacházejí dvojité izolované řetězce o stechiometrii $[(UO_2)(SeO_4)(NO_3)]^{2-}$ složené z motivů typických i pro selenany uranuly bez dalších anorganických aniontů, konkrétně pentagonální bipyramidy $\{UO_7\}$ a tetraedry $\{SeO_4\}$. Dusičnanový anion NO_3^- vystupuje jako μ_3 ligand, přičemž se dvěma atomy kyslíku koordinuje na atom uranu a jedním atomem kyslíku na atom draslíku, čímž zprostředkovává spojení řetězců s motivem $[(UO_2)(SeO_4)(NO_3)]^{2-}$ s izolovanými jednotkami $\{[K@(18\text{-crown-6})(H_2O)]^+\}$ (Obr. 79). Tyto crownetherové jednotky obklopují dvojité řetězce z obou stran.

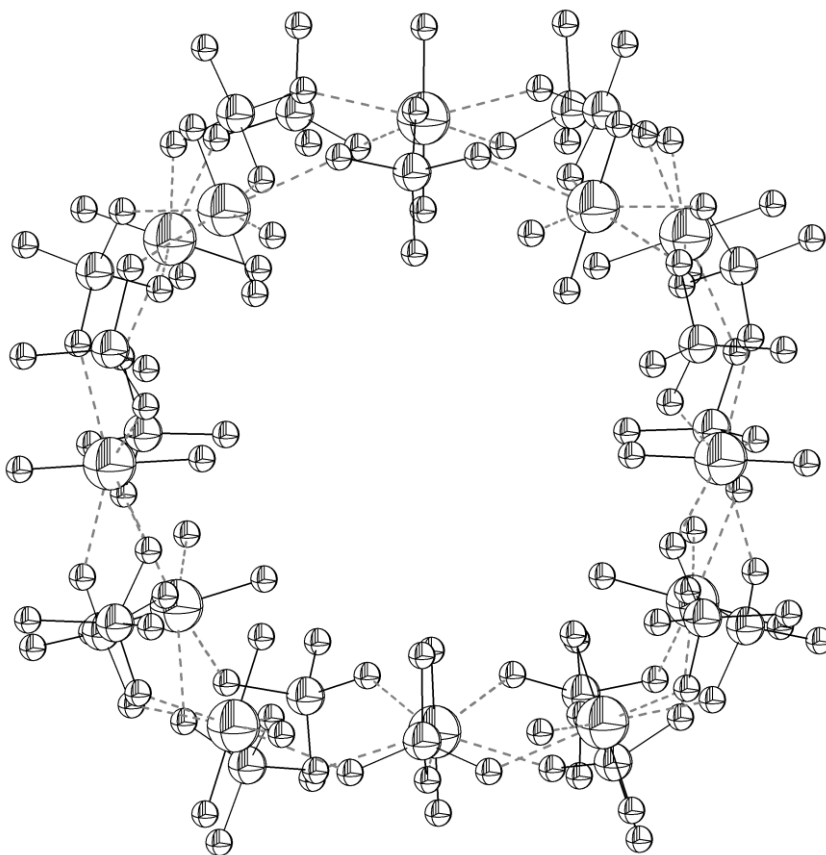


Obr. 79. Strukturální motiv sloučeniny $[K(C_{12}H_{24}O_6)(H_2O)][(UO_2)(SeO_4)(NO_3)]$. Atomy vodíku v molekule 18-crown-6 etheru pro přehlednost vynechány [481].

S pomocí crownetherů i aminů se podařilo připravit i porézní nanostruktury obsahující místo rovin tubulární útvary (Obr. 80). Příkladem takových struktur je např. sloučenina charakterizovaná vzorcem $[C_4H_{12}N]_{14}[(UO_2)_{10}(SeO_4)_{17}(H_2O)]$, připravená za laboratorní teploty z vodného roztoku $UO_2(NO_3)_2$, H_2SeO_4 a butylaminu [482]. V případě využití crownetheru byla izolována sloučenina $K_2(H_3O)_6[C_{12}H_{24}O_6]_2[(UO_2)_6(SeO_4)_{10}](H_2O)$ [483].

Struktura $[C_5H_{12}NO]_2[(UO_2)(SeO_4)Cl(H_2O)]$ je tvořena vrstvami o stechiometrickém složení $[(UO_2)(SeO_4)Cl(H_2O)]^-$, jejichž stavebními jednotkami jsou pentagonálně bipyramidální jednotky $\{UO_6Cl\}$ a tetraedrické $\{SeO_4\}$ [484]. Přítomnost chloridových iontů se odráží ve změně topologie 2D vrstev, která je tvořena dvěma typy cyklů. Menší cykly představují typické osmičetné cykly $(-O-Se-O-U-)_2$, větší cykly mají dvojnásobnou velikost

a uspořádání $(-O-Se-O-U-)_4$. Ve středu větších cyklů se nacházejí terminální ligandy Cl a H_2O vázané v ekvatoriálních pozicích na centrální atom uranu (Obr. 81).



Obr. 80. Část nanostrukturálního motivu anorganického skeletu ve sloučenině $K_2(H_3O)_6[C_{12}H_{24}O_6]_2[(UO_2)_6(SeO_4)_{10}](H_2O)$ [483].

Ve struktuře $[C_2H_8N][(H_5O_2)(H_2O)][(UO_2)_2(SeO_4)_3(H_2SeO_3)(H_2O)]$ jsou zastoupeny dva oxidační stavy selenu, Se^{IV} a Se^{VI} [485]. Základem 2D vrstevnaté struktury jsou opět stavební jednotky $\{UO_7\}$ a $\{SeO_4\}$ vytvářející cykly $(-O-Se-O-U-)_2$. Selenanové anionty SeO_4^{2-} vystupují jako μ_3 ligandy, molekuly kyseliny seleničité H_2SeO_3 vystupují jako jednovazné ligandy koordinující se na atom uranu vazbou $Se=O$. Mezi vrstvami se nacházejí kationty dimethylammonia a $H_5O_2^+$, kompenzující záporný náboj anorganických vrstev.

Hydrotermální reakcí vybraných dusičnanů lanthanidů s kyselinou selenovou, šťavelanem sodným a piperazinem $C_4H_{10}N_2$ byly připraveny dvě řady sloučenin s 2D nebo 3D strukturou o složení $[C_4H_{10}N_2][Ln_2(SeO_4)_2(C_2O_4)(H_2O)_4]$ (kde $L = Eu, Tb, Dy, Er$ a Yb) a dále o složení $[C_4H_{12}N_2]_2^{4+}[Ln_2(SeO_4)_2(C_2O_4)_3]^{4-} \cdot H_2O$ (kde $L = Er, Yb, Lu$ a Y). Sloučeniny o složení $[C_4H_{10}N_2][Ln_2(SeO_4)_2(C_2O_4)(H_2O)_4]$ mají 2D strukturu tvořenou neutrálními hybridními anorganicko-organickými vrstvami $Ln_2(SeO_4)_2(C_2O_4)(H_2O)_4$, neutrální molekuly piperazinu vyplňují prostor mezi těmito vrstvami a spojují je vzájemně

10. Biologický význam oxosloučenin selenu

Četné sloučeniny selenu hrají klíčovou roli v mnoha významných biochemických procesech. Jedná se např. o řadu látek s významnou antioxidační aktivitou, o látky s prokazatelnými protinádorovými účinky nebo o účinná antivirotika, či o látky s účinky antibakteriálními či antimykotickými [487]. Většinu sloučenin s některými z těchto účinků lze klasifikovat jako organoprvkové sloučeniny selenu, z nichž významný podíl zároveň představují i oxosloučeniny selenu. Biologická aktivita sloučenin selenu a jejich katalytické schopnosti přímo souvisí s unikátními redoxními vlastnostmi selenu. V posledních desetiletích byla připravena široká škála tzv. biomimetických sloučenin, které dovolují teoretické studium dějů probíhajících v biologických systémech (viz např. kap. 8. *Organoprvkové oxosloučeniny selenu*) [367; 487].

Pochopení významu a účinků jednotlivých sloučenin selenu v živých organizmech, jejich vzájemného vztahu a působení je problematikou značně obsáhlou, která je stále předmětem četných studií a doposud není zcela objasněna. Přestože k samotnému objevu biomethylace anorganických sloučenin selenu došlo již před více než osmdesáti lety [488], velice nízké koncentrace většiny biologicky aktivních látek obsahujících selen v živých organizmech (v tělesných tkáních a v tělních tekutinách) představovaly po dlouhá desetiletí nepřekonatelnou mez pro tehdejší analytické techniky. Teprve nástup vysoce citlivých technik umožnil postupné rozkrývání funkcí selen obsahujících sloučenin, zjištěním esenciality selenu počínaje [489; 490]. Cesta vedoucí k poznání a pochopení role selenu a jeho sloučenin v živých organizmech není snadná a přímá, dříve publikované poznatky bývají často právem podrobovány kritickým revizím [491; 492].

Až počátkem 70. let 20. století byl vysvětlen první ochranný mechanismus selenoproteinu nazvaného glutathion peroxidáza [493]. Následoval objev dopadu deficiencie příjmu selenu potravou, Keshanská nemoc (endemická kardiomyopatie), která byla rozpoznána v čínském regionu Keshan na sklonku 70. let 20. století [494]. Později následovalo objasnění původu dalších podobných onemocnění v oblastech s nízkým přirozeným výskytem selenu a tudíž s jeho dlouhodobě nedostatečným příjmem (např. Zair, Tibet, Sibiř). Naopak, mnohem dříve byly rozpoznány negativní účinky vysokých koncentrací selenu na zvířatech (v Číně již ve 13. století), v novodobé historii pak např. v centrálních oblastech severoamerického

kontinentu, v oblasti australského Queenslandu, v Indii a ve Venezuele [495; 496]. Vliv vysokých koncentrací selenu na člověka (selenóza) byl rovněž popsán až ve 20. století [497].

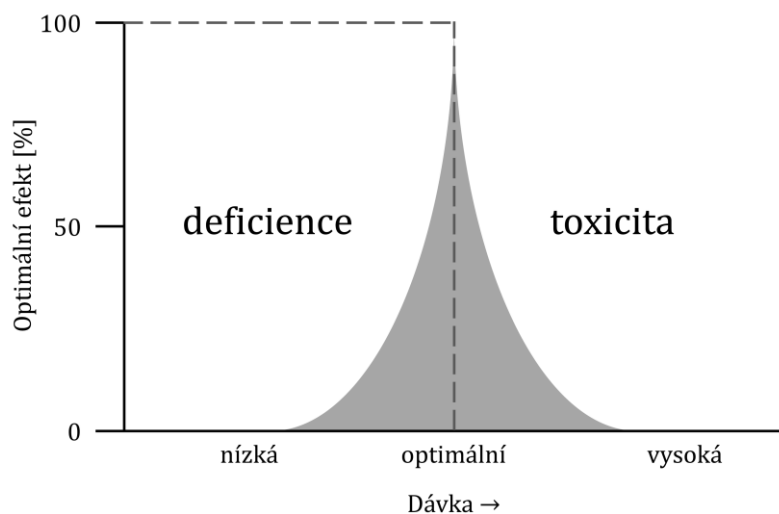
Na straně druhé, v případě zvýšené suplementace selenu byl pozorován cytoprotektivní účinek na různé typy buněk včetně neuronů, astrocytů a endoteliálních buněk. Přiměřený příjem selenu rovněž zajišťuje maximální účinnost glutathion peroxidáz a thioredoxin reduktáz, což je důležité pro prevenci různých kardiovaskulárních a neurologických onemocnění. Vysoké dávky sloučenin selenu byly testovány jak při prevenci rakoviny, tak byly zkoumány jejich účinky na nádorové buňky. Byl např. zkoumán vliv dostatečného příjmu selenu a jeho role pro prevenci karcinomu prostaty [498]. V případě prevence se předpokládá zapojení antioxidantních selenoenzymů. Principem účinků vůči nádorovým buňkám jsou naopak oxidační schopnosti některých sloučenin selenu, což se týká sloučenin s atomem selenu ve vyšších oxidačních stavech (Se^{IV} a Se^{VI}).

V následujících kapitolách budou stručně diskutovány problematiky blíže spjaté s biologickým významem sloučenin selenu. Vedle přirozeného výskytu a přirozeného nutričního zdroje sloučenin selenu v různých formách bude diskutován způsob vstupu těchto sloučenin do živých organismů. V základních bodech bude dále objasněn způsob, jakým způsobem živé organismy vytvářejí pro ně potřebné sloučeniny selenu, především selenoproteiny. Pozornost bude věnována i ochraně organismu vůči oxidačnímu stresu, s ohledem na skutečnost, že tato problematika se úzce dotýká právě oxosloučenin selenu.

10.1. Výskyt selenu, jeho toxicita a selen jako esenciální prvek

Vyšší koncentrace selenu mají na živé organismy včetně člověka negativní účinky. Koncentrace selenu mírně převyšující doporučenou denní dávku způsobují člověku bolesti hlavy, nevolnosti, zvracení a podráždění sliznic. Příjem zvýšených koncentrací selenu se dále projevuje dechem a potem páchnoucím po česneku. Všechny sloučeniny selenu jsou proto považovány za toxické a to často i v dávkách mnohem menších, než jaké jsou přípustné dávky pro jiné všeobecně známé toxické látky. Toto tvrzení a míra toxicity především těkavých sloučenin selenu může být demonstrována např. srovnáním legislativně nejvyšší přípustné koncentrace kyanovodíku HCN, která ve vzduchu činí 10 mg m^{-3} , zatímco nejvyšší legislativně přípustná koncentrace selenovodíku (selanu) H_2Se je přibližně $50\times$ nižší a činí $0,17 \text{ mg m}^{-3}$ [499]. Míra toxicity konkrétních sloučenin

selenu je však rozdílná, roli hraje jejich rozpustnost, oxidační stav, forma a způsob jejich vstupu do organismu.



Obr. 82. Ilustrativní průběh závislosti optimálního efektu dávky selenu na množství dávky [500].

Na straně druhé, přes evidentně negativní účinky vyšších koncentrací selenu, je dobře známo, že příjem nízkých koncentrací selenu je pro živé organismy nejen prospěšný, ale naprosto nezbytný. Tato skutečnost řadí selen pro savce mezi esenciální prvky. Pro selen je typické velmi úzké koncentrační rozmezí mezi příjmem optimální koncentrace a příjmem takové koncentrace, při níž se již projevují nežádoucí účinky selenu (Obr. 82) [500].

Z okolního prostředí, především z půdy a z vody, dochází k přestupu selenu do rostlin a z rostlinné masy je selen přijímán do těl býložravců a všežravců. Následně, zcela v souladu s obecnými principy platnými v potravních řetězcích, dochází k příjmu selenu organismy na vyšších úrovních potravního řetězce, včetně člověka. Množství selenu v půdě nemusí být nutně jednoznačným a rozhodujícím ukazatelem jeho dostatku či nedostatku v dané oblasti. Rozhodující je biodostupnost selenu, která závisí mimo jiné i na druhu a pH konkrétní půdy. Navíc, některé mikroorganismy jsou schopné přeměňovat relativně chemicky inertní formy selenu na mnohem lépe biodostupné organické formy [492] nebo v některých případech i na rozpustné formy anorganické, tj. seleničitany SeO_3^{2-} a případně i selenany SeO_4^{2-} [501; 502]. Mnohem častěji jsou však popisovány opačné účinky mikroorganismů, tj. redukce oxidovaných anorganických forem (Se^{IV} a Se^{VI}) na elementární selen nebo sloučeniny $\text{Se}^{-\text{II}}$ [503-505]. Též schopnost rostlin přijímat a akumulovat selen se různí, některé rostliny jsou schopné selen akumulovat i proti koncentračnímu gradientu (čehož

lze s úspěchem využít jak při bioremediaci, tak na straně druhé, i ke zvýšení obsahu selenu v potravinách v oblastech s jeho nedostatkem) [506-508]. Z toho důvodu se ve stejné lokalitě různí i koncentrace selenu v různých druzích rostlin, což logicky může vést i k odlišnému příjmu selenu např. při selektivním spásání konkrétních druhů rostlin býložravci nebo při konzumaci konkrétních rostlinných plodin pocházejících z dané lokality. Samotná bioakumulace selenu v rostlině však ještě nutně neznamená zvýšení jeho biodostupnosti pro další organizmy. V případě vodních organismů má příjem a výdej selenu, jeho přenos v rámci potravního řetězce a jeho akumulace v jednotlivých druzích organismů svá specifika s ohledem na koloběh selenu ve vodním prostředí, v zásadních principech se ale děje probíhající ve vodním prostředí neodlišují od procesů uvažovaných v textu výše.

Organizmy na vrcholu potravního řetězce, včetně člověka, přijímají bioakumulovaný selen z rostlinné i živočišné stravy a samozřejmě též z vody. Selen je transportován i přes placentární bariéru do organismu plodu a prostřednictvím mateřského mléka i do organismu mláďat savců [509; 510]. Část selenu, která je živočišným organismem přijata v potravě, je bez užitku vyloučena zpět močí a výkaly [491; 511; 512]. Při zvýšeném příjmu selenu dochází k jeho nežádoucímu ukládání v ledvinách, slezině a játrech. V oblastech s vysokým obsahem selenu v půdě dochází, s ohledem na výše uvedené skutečnosti, ke zvýšenému přestupu selenu do rostlin a následně do těl hospodářských zvířat. Zvýšené koncentrace selenu mají za následek závažné poškození rostlin a poměrně specifická onemocnění skotu a dobytka [513].

Naopak, výskyt nebezpečné proteinové malnutrice, tzv. kwashiorkoru (nemoc spojená se špatnou bílkovinnou výživou), je spojen s nedostatečným příjmem selenu. Hlavními dietárními zdroji selenu v organické formě jsou aminokyseliny selenocystein a selenomethionin. Denní příjem selenu je značně závislý na příjmu selenu z lokálních zdrojů a v různých oblastech se může významně lišit. Dávky selenu, doporučené Světovou zdravotnickou organizací (WHO), se díky této skutečnosti mohou v jednotlivých oblastech zásadně lišit a snaha o jejich bezmyšlenkovitě dodržování může být pro zdraví nebezpečná. Zatímco v některých oblastech hrozí při výhradní konzumaci potravin z lokálních zdrojů reálné riziko předávkování selenem, v jiných oblastech je příjem selenu z lokálních zdrojů nedostatečný a hrozí malnutrice. Dostatečný příjem selenu je nezbytný k syntéze sloučenin obsahujících selen (podrobněji viz kap. 10.2. *Metabolismus a význam sloučenin selenu*

v živých organizmech) a mimo jiné i k účinné ochraně organismu vůči oxidačnímu stresu. K antioxidační ochraně organismu přispívají jak sloučeniny selenu vytvořené anabolickými procesy v organismu, tak přímo i sloučeniny selenu přijaté v potravě (podrobněji viz kap. 10.3. *Selenoproteiny jako ochrana před reaktivními formami kyslíku*).

Vedle již zmíněné proteinové malnutrice vede nízký příjem selenu k dalším závažným zdravotním problémům a rizikům. Byl prokázán komplexní vliv selenu na fyzické i duševní zdraví člověka. Nízké hladiny selenu neumožňují organismu dostatečně účinnou ochranu vůči onemocněním spjatým s oxidačním stresem, jakými jsou malignity, kardiovaskulární onemocnění, chronická zánětlivá onemocnění, či neurologická onemocnění. Nedostatečné množství selenu může mít za následek negativní změny ve schopnosti imunologické odezvy a může též vést k nežádoucím změnám hormonální regulace organismu [490].

V běžné potravě je selen přijímán obvykle ve formě organických sloučenin, jejichž biodostupnost je obecně vyšší, než sloučenin anorganických. Na selen jsou obecně bohaté obiloviny, ryby a maso, obsah selenu v nich však značně závisí na jejich geografickém původu (stručně viz úvod kap. 10. *Biologický význam oxosloučenin selenu*). Vysoký obsah selenu je např. i v česneku, který obsahuje významný zdroj velmi dobře biodostupného selenomethioninu a gama-glutamyl-Se-methylselenocysteinu [514]. Podobně disponuje vysokým obsahem biodostupného selenu i droždí produkované *Saccharomyces cerevisiae* kultivované v médiu bohatém na selen [515]. V případě využívání potravinových doplňků na bázi anorganických sloučenin selenu (obvykle ve formě seleničitanu sodného) je biodostupnost v nich obsaženého selenu menší a část je ho bez užitku vyloučena. Navíc se jedná o formy, které pro využití v organismu musí být nejprve redukovány (viz Obr. 83) což nutně znamená pro organismus zbytečnou zátěž (to platí dvojnásob zvláště v případě selenanů SeO_4^{2-} , které představují silná oxidační činidla).

Výsledky některých studií o vlivu prospěšnosti selenu a jeho sloučenin bývají po čase zpochybňovány. Při posuzování vypovídající hodnoty jak provedených studií, tak i oprávněnosti studií kritických, je třeba uvážit komplexnost celé problematiky a velmi často dnes ještě v případě sloučenin selenu nepříliš dobře prostudované vlivy antagonistické či synergické v případě dalších specií. V minulosti dokonce nebylo výjimkou, že při biochemických studiích nebyl důsledně rozlišován oxidační stav selenu v použitých sloučeninách či jeho reálná biodostupnost [516]. Je s podivem (a do jisté míry

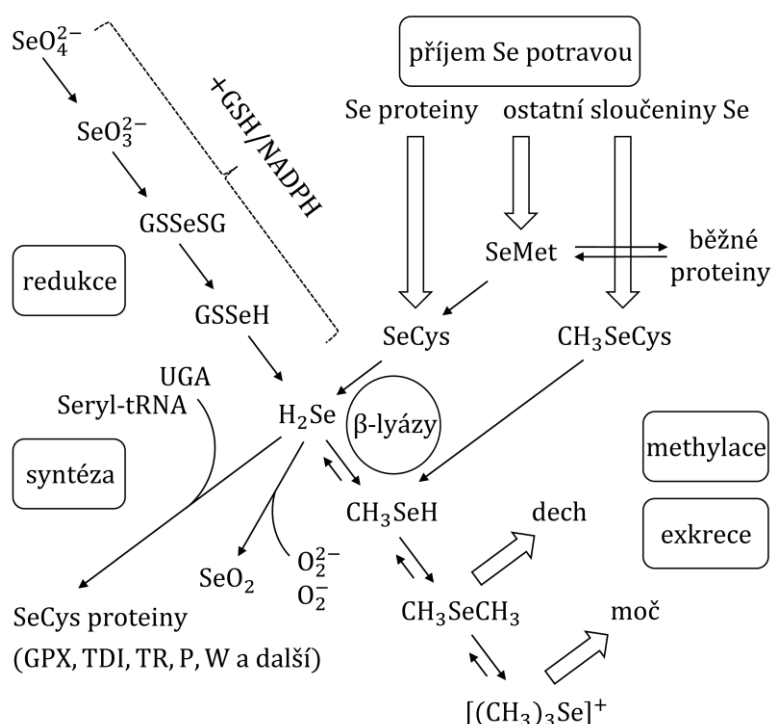
i znepokojující), že větší pozornost začala být těmto skutečnostem v dostatečné míře věnována až relativně nedávno, ač jsou rozdíly v chemickém chování anorganických sloučenin Se^{IV} a Se^{VI} již velmi dlouho známé a snadno předvídatelné [517].

Pro zajištění dostatečného přísunu selenu existuje řada možných přístupů, které jsou aktuálně využívány nebo byly využity v minulosti [490]. Koncentraci selenu v půdě je možné zvýšit přihnojováním vhodnými sloučeninami selenu. Možným řešením je též dovoz potravin vyprodukovaných v oblastech s vysokým obsahem selenu do oblastí, v nichž je přirozený výskyt selenu velmi nízký. Dalším možným krokem je zařazení vhodných forem selenu do krmiva hospodářských zvířat. Podobně jako v případě jodu lze přidavkem selenu obohacovat potraviny při jejich zpracování. Na úrovni jedinců lze příjem selenu zvyšovat na hladinu optimálního příjmu vhodnými dietickými doplňky. Poměrně novou alternativou suplementace selenem je možnost využití nanočástic selenu (Příloha IV - *Perspective of selenium nanoparticles as a nutrition supplement*). Žádný z těchto uvedených postupů ale není zcela univerzální a neřeší zcela a bezezbytku všechny problémy spojené s optimálním dávkováním selenu. Při posuzování a volbě vhodného přístupu k případné suplementaci selenem je klíčová znalost aktuální koncentrace selenu a jeho potřeby pro daný organismus [518].

10.2. Metabolismus a význam sloučenin selenu v živých organizmech

Základní metabolismus selenu je shrnut na Obr. 83 (srovnej Příloha IV) [498; 519]. Nejběžnější anorganické formy selenu vstupující do organismu jsou ve schématu uvažované anionty seleničitanové SeO_3^{2-} a případně i anionty selenanové SeO_4^{2-} . Tyto anionty obsahující selen vstupují do organismu především ve formě svých solí jako látky rozpuštěné ve vodě. Většina organických forem selenu vstupuje do organismu ve formě rostlinné či živočišné potravy. Tímto způsobem organismus přijímá mimo jiné dvě nejvýznamnější aminokyseliny obsahující selen, selenocystein a selenomethionin [520]. Současně s těmito aminokyselinami jsou samozřejmě přijímány i všechny další látky obsahující selen (pro rámcovou představu o biologicky nejvýznamnějších nízkomolekulárních přirozeně se vyskytujících organických látkách viz Tab. XII). Vedle nezbytnosti selenu pro správnou funkci buněčných bílkovin je selen životně nezbytný i pro správnou funkci selenoenzymů, které se podílejí na regulaci buněčného cyklu a apoptózy a jsou součástí antioxidační obrany buněk (viz kap. 10.3. *Selenoproteiny jako ochrana před reaktivními formami kyslíku*).

Anorganické oxosloučeniny selenu obsahující Se^{IV} a Se^{VI} vstupující do organismu jsou postupně redukovány až na selenidový anion $\text{Se}^{-\text{II}}$ (ve schemech běžně uváděn jako selenovodík, H_2Se), který může být následně využit k syntéze selenoproteinů nebo může být dále metabolizován (methylován) za vzniku dimethylselenu CH_3SeCH_3 , který se z organismu uvolňuje dechem. Další methylace vede ke vzniku iontu trimethylselenia [521], který je z těla vylučován ve formě rozpustné soli. K dalším formám selenu vylučovaných močí patří např. i selenocukry [491; 511; 512]. Míra methylace odpovídá snaze organismu o detoxikaci, kdy k exkreci dimethylovaného či trimethylovaného selenu dochází především při vysokých přijímaných dávkách [512].



Obr. 83. Schema metabolismu selenu zachycující jeho nejvýznamnější metabolické dráhy [498]. Význam zkratk: SeMet - selenomethionin, SeCys - selenocystein, CH_3SeCys - methylselenocystein, GSSeSG - selenodiglutathion, GSSeH - selenoglutathion, GPXs - glutathionperoxidázy, TDIs - jodothyronin-5'-dejdináza, TRs - thioredoxin reduktáza, P - selenoprotein P, W - selenoprotein W.

K přirozeně se vyskytujícím aminokyselinám patří některé aminokyseliny obsahující ve své struktuře místo atomu síry atom selenu. K těmto aminokyselinám patří především selenocystein (Sec, U), který je jednou z proteinogenních aminokyselin (je přímo kódován v deoxyribonukleové kyselině) a dále selenomethionin (SeMet), který v proteinech náhodně

zastupuje methionin (Met, M) [522; 523]. Nejběžněji přirozeně se vyskytující aminokyseliny, jejich deriváty a další sloučeniny obsahující selen jsou shrnuty v Tab. XII.

Tab. XII. Vybrané přirozeně se vyskytující organické sloučeniny selenu

sloučenina	zkratka	vzorec
selenocystein	Sec, U, Se-Cys	$\text{H-Se-CH}_2\text{CH(NH}_2\text{)COOH}$
selenocystin	Se-Cys ₂	$\text{HOOCCH(NH}_2\text{)CH}_2\text{-Se-Se-CH}_2\text{CH(NH}_2\text{)COOH}$
selenohomocystin	-	$\text{HOOCCH(NH}_2\text{)CH}_2\text{CH}_2\text{-Se-Se-CH}_2\text{CH}_2\text{CH(NH}_2\text{)COOH}$
methylselenocystein	MeSeCys	$\text{CH}_3\text{-Se-CH}_2\text{CH(NH}_2\text{)COOH}$
selenocystathionine	-	$\text{HOOCCH(NH}_2\text{)CH}_2\text{-Se-CH}_2\text{CH}_2\text{CH(NH}_2\text{)COOH}$
selenomethionin	SeMet	$\text{CH}_3\text{-Se-CH}_2\text{CH}_2\text{CH(NH}_2\text{)COOH}$
methylselenomethionin	-	$(\text{CH}_3)_2\text{Se}^+\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{CH(NH}_2\text{)COOH}$
dimethylselenid	-	$\text{CH}_3\text{-Se-CH}_3$
dimethyldiselenid	-	$\text{CH}_3\text{-Se-Se-CH}_3$
trimethylselenium	TMSe	$[(\text{CH}_3)_3\text{Se}]^+$
selenotaurin	-	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{-SeO}_3\text{H}$
methylselenol	-	$\text{CH}_3\text{-SeH}$
methylseleničitan	-	$\text{CH}_3\text{OSe(O)O}^-$
selenogluthation	GSeH	$\text{HOOCCH(NH}_2\text{)CH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH(CH}_2\text{SeH)CONHCH}_2\text{COOH}$
selenomočovina	SeUr	$(\text{NH}_2)_2\text{C=Se}$
selenoethionin	SeEt	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-Se-CH}_2\text{CH}_2\text{CH(NH}_2\text{)COOH}$
selenocystamin	SeCya, SeCysta	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{-Se-Se-CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$

Velice zajímavou a teprve relativně nedávno objasněnou problematikou je syntéza selenoproteinů, která se oproti syntéze běžných proteinů (resp. oproti syntéze apoproteinů) vyznačuje jistými specifiky [524-527]. V případě běžného proteinu je sekvence jednotlivých aminokyselin v řetězci dána tzv. kodonem, tj. konkrétní a kombinací

trojice nukleotidů (přesněji z celkem $4^3 = 64$ možných kombinací jich konkrétní aminokyselinu kóduje jen 61, zbývající tři kombinace jsou tzv. stop kodony: UGA, UAA a UAG, které určují ukončení vznikajícího proteinového řetězce). Pro selenocystein však žádný takový kodon neexistuje a mohlo by se proto jako možné vysvětlení jevit, že přítomnost selenocysteinu v proteinu je následkem posttranslační modifikace. V úvahu by připadala posttranslační modifikace serinu (pomocí radioizotopů bylo zjištěno, že na místo selenocysteinu se do řetězce zabudovává skutečně serin). Taková posttranslační modifikace spočívající v záměně $-OH$ skupiny za $-SeH$ skupinu by ale nebyla specifická a musela by mít za následek modifikaci všech molekul serinu a nikoliv pouze těch, které jsou v řetězci proteinu na místě odpovídajícímu stop-kodonu UGA. Důvodem, proč tomu tak je, je jev označovaný jako kotranslační modifikace (tedy modifikace, k níž dochází nikoliv po výstavbě řetězce, ale již při jeho vzniku). Na UGA stop-kodon se váže speciální serinová tRNA označovaná jako $tRNA^{Sec}$, na níž se váže enzym selenocystein-syntáza a přemění serin na selenocystein, který se pak kontrolovaně začleňuje do řetězce proteinu. Aby byl stop-kodon UGA, který znamená ukončení syntézy, interpretován nikoliv jako stop-kodon ale jako kodon specificky určující zařazení selenocysteinu do proteinového řetězce, obsahují geny pro selenoproteiny zvláštní signální sekvenci SECIS (Selenocysteine Insertion Sequence), která se přepisuje do mRNA, ale do proteinů se nepřekládá (důvodem je vznik smyček díky existenci navzájem komplementárních úseků). Syntéza selenoproteinů je specifika živočichů, bakterií a tzv. archaea, zatímco rostliny ani houby schopnost vytvářet selenoproteiny nemají. Pozoruhodné jsou i poměrně zásadní rozdíly v aparátech pro dešifrování signální sekvence SECIS mezi eukaryoty a prokaryoty. Vzájemná neslučitelnost těchto aparátů, společně s velkými rozdíly v sekvenci mezi eukaryotickými a prokaryotickými selenoproteiny, nasvědčují s největší pravděpodobností tomu, že tyto aparáty mají nezávislý původ. O klíčovém významu selenoproteinů pro savce svědčí např. studie prokazující vysokou úmrtnost embryí myší, kterým chybí gen pro selenocystein-tRNA^{Sec} [528]. V případě člověka byly doposud identifikovány geny pro 25 lidských selenoproteinů [529].

10.3. Selenoproteiny jako ochrana před reaktivními formami kyslíku

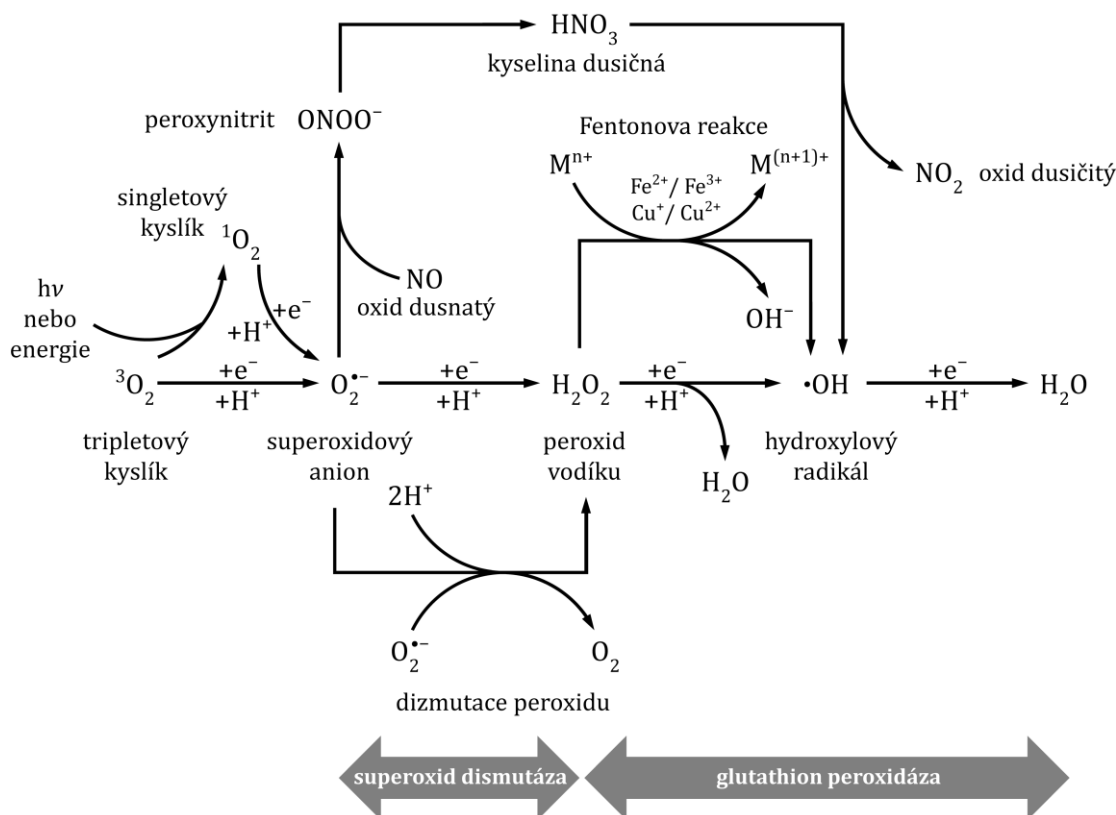
Reaktivní formy kyslíku (Reactive oxygen species, ROS) mají svůj původ jak v buněčném metabolismu, tak i ve vnějších zdrojích. K těmto reaktivním formám řadíme volné kyslíkové radikály, jakými jsou superoxidový anion $O_2^{\bullet-}$, hydroxylový radikál HO^{\bullet} , peroxy ROO^{\bullet} , alkoxy RO^{\bullet} či hydroperoxy HO_2^{\bullet} , tak i některé další specíe neradikálové povahy, jakými jsou

např. peroxid vodíku H_2O_2 , kyselina chlorná $HClO$, ozon O_3 nebo singletový kyslík 1O_2 . Významným aniontem je i peroxynitrit $ONOO^-$, který je příkladem reaktivní formy dusíku (Reactive nitrogen species, RNS). Vzájemné vztahy mezi většinou výše uvedených radikálů, iontů a molekul lze nalézt na Obr. 84. Reaktivní formy kyslíku jsou neustále generovány v respiračním řetězci probíhající v mitochondriích. Za normálních okolností je koncentrace reaktivních forem kyslíku účinně regulována působením jak enzymatických, tak i neenzymatických antioxidantů. Dojde-li však v organismu k nerovnováze a dochází ke vzniku nadbytečného množství reaktivních forem kyslíku, je následkem jejich působení poškozování biomolekul včetně DNA, proteinů a lipidů, tj. vznik tzv. oxidačního stresu, který může vést až k buněčné smrti [530]. Oxidační stres rovněž stojí za rozvojem řady kardiovaskulárních a neurologických onemocnění, a také vznikem a rozvojem nádorových onemocnění [531].

Jsou to právě některé sloučeniny selenu, které vykazují pozoruhodně významné antioxidační účinky. Mezi velmi účinné antioxidanty se řadí látky, které mají ve své struktuře zabudovaný selenocystein nebo selenomethionin (o způsobu výstavby proteinů s obsaženým selenocysteinem viz kap. 10.2. *Metabolismus a význam sloučenin selenu v živých organizmech*). K nepostradatelným detoxikačním selenoenzymům patří glutathion peroxidáza, thioredoxin reduktázy a také selenoprotein P (který má mimo funkce antioxidačního enzymu i funkci transportní). Sloučeniny obsahující selen představují bez nadsázky první obrannou linii živých organismů proti celé škále oxidantů. Klíčovou podstatou tohoto účinného působení je schopnost selenu se v těchto biomolekulách velmi rychle a ochotně oxidovat působením vzniklých radikálů nebo látek s vysokým oxidačním potenciálem. Touto schopností je významně zkrácena doba existence reaktivních forem kyslíku, což výrazně snižuje riziko ireverzibilního poškození jiných biomolekul, které jsou vůči působení radikálů mnohem méně odolné.

Analogicky jako v případě methioninu, který může být oxidován působením peroxynitritu ($O=N-O-O^-$) a některých enzymů (např. flavinových monooxygenáz, FMO) na methionin sulfoxid [532], může být i selenomethionin oxidován na odpovídající selenomethionin selenoxid (MetSeO) [522; 533-535]. Doposud provedené studie ukazují, že oxidace selenomethioninu probíhá velice ochotně a je až tisíckrát rychlejší, než oxidace methioninu [535]. Z hlediska možnosti ochrany před oxidačním stresem je tato vyšší rychlost klíčová. V souvislosti se vznikem sulfoxidové skupiny na pozici methioninu v řetězci proteinu byly popsány konformační změny, změny v hydrofobicitě a v neposlední

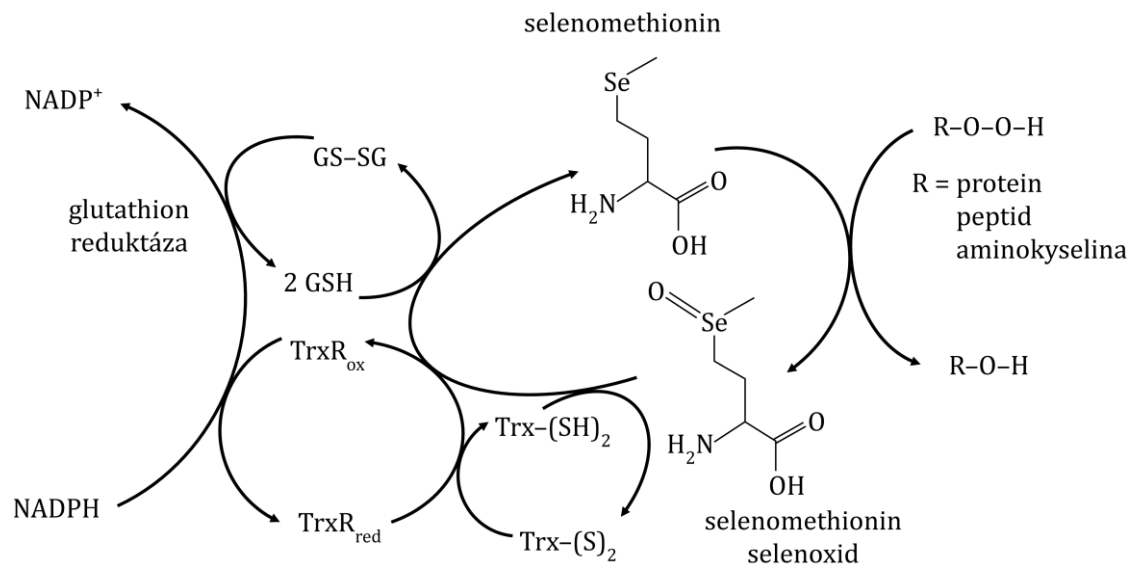
řadě též ztráta samotné biologické funkce proteinu, přičemž analogické změny v případě selenomethionin selenoxidu doposud nebyly podrobněji zkoumány [532; 536; 537].



Obr. 84. Postupná redukce dikyslíku O_2 , vedoucí v konečném důsledku až ke vzniku molekuly vody H_2O . Dílčí jedoelektronové redoxní kroky jsou zodpovědné za vznik tří reaktivních forem kyslíku - superoxidového aniontu $\text{O}_2^{\bullet-}$, peroxidu vodíku H_2O_2 a hydroxylového radikálu HO^\bullet .

Podstatou antioxidačních účinků selenoenzymů obsahujících selenocystein je vyšší reaktivita deprotonované selenolové funkční skupiny a rovněž její schopnost se ochotněji oxidovat. Selenolová funkční skupina v selenocysteinu ($\text{p}K_a = 5,24$) je výrazně kyselejší, než thiolová skupina v cysteinu ($\text{p}K_a = 8,53$) [538; 539]. Díky tomu se při fyziologických hodnotách pH selenol snadno deprotonuje za vzniku skupiny $-\text{Se}^-$ a tato forma se dobře uplatňuje v nukleofilních reakcích [540]. V porovnání s cysteinem je velice významná i schopnost selenolové funkční skupiny podléhat poměrně ochotně oxidačním reakcím [541; 542]. Volný selenocystein má rovněž reparační účinky spočívající ve schopnosti redukovat tyrosylové radikály, v souladu s funkcí volného selenocysteinu jako lapače radikálů je i jeho nízká intracelulární koncentrace [543].

Rovněž selenomethionin vystupuje jako lapač reaktivních forem kyslíku. Volný selenomethionin je rychle oxidován peroxyinitrem na selenomethionin selenoxid [535], který může být zpětně redukován na selenomethionin pomocí glutathionu neenzymaticky řízenou reakcí [534; 544]. Oxidace selenomethioninu na selenomethionin selenoxid za různých podmínek a vlivem různých oxidantů byla předmětem nedávných studií [545; 546]. Bylo zjištěno, že se tato reakce uplatňuje nejen v případě volného selenomethioninu, ale i v případě selenomethionin vázaného v proteinech [537]. Na rozdíl od selenocysteinu se selenomethionin zabudovává do proteinů nespecificky a náhodně místo methioninu a chrání tak organismu proti peroxydusitanu a dalším oxidantům.



Obr. 85. Ochrana proteinů a peptidů poškozených oxidací (tvorbou intermediálních hydroperoxidů R-O-O-H) před další oxidací s využitím selenomethioninu [546]. Význam zkratk: Trx - thiredoxin, TrxR - thiredoxin reduktáza, GSH - glutathion.

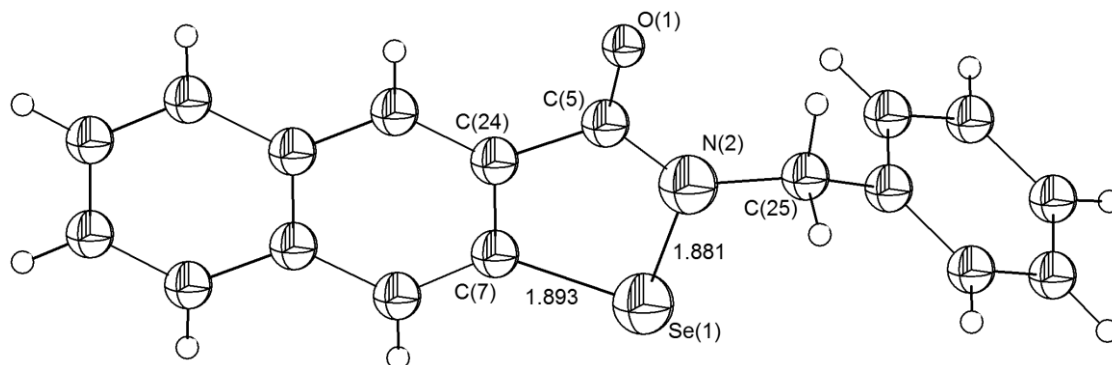
Dále bylo potvrzeno, že selenomethionin je schopný opravovat oxidací poškozená místa na aminokyselinách, peptidech i proteinech (Obr. 85) [546]. Stechiometrickou reakcí s reaktivními formami kyslíku jsou -OH skupiny v první fázi přeměňovány na hydroperoxidové skupiny -O-O-H. Reakcí těchto skupin se selenomethioninem vzniká selenomethionin selenoxid a dochází k obnově původní funkční skupiny vázané na aminokyselinách, peptidech i proteinech. Vzniklý selenomethionin selenoxid je sledem dalších redoxních reakcí rychle převeden na původní selenomethionin a může dál zastávat svoji protektivní funkci. V souladu s těmito závěry je i experiment, který prokázal zvýšenou schopnost buněk účinně odstraňovat hydroperoxidové skupiny po jejich suplementaci selenomethioninem [546]. Uvedenou aktivitu a reparační schopnost vykazuje pouze selenomethionin, v případě methioninu nebyly uvedené účinky pozorovány.

Výše uvedený případ jasně demonstruje klíčovou roli oxosloučenin selenu pro živé organismy a jejich nezastupitelnou roli v boji proti reaktivním formám kyslíku způsobujících závažná poškození organismů. Jako obrana proti reaktivním formám kyslíku se uplatňují jak enzymatické, tak i neenzymatické antioxidanty. V lidském těle patří mezi nejdůležitější intracelulární enzymy s antioxidační aktivitou superoxid dismutázy (SOD), katalázy a glutathion peroxidázy (GPx). Právě cytosolová glutathion peroxidáza (GPx-1) byl historicky prvním savčím enzymem, který byl rozpoznán jako selenoprotein [493; 547]. V současné době je známo pět lidských GPx-enzymů obsahujících selenocystein. S výjimkou GPx-3, který se nachází v extracelulárních tekutinách, jsou zbývající intracelulární enzymy. Jedná se o již zmíněný všudypřítomný GPx-1, dále fosfolipid hydrogenperoxid GPx (GPx-4), dále gastrointestinální GPx (GPx-2) nacházející se v epitelových buňkách zažívacího traktu a také GPx-6, který se nachází v epitelu čichových buněk a v embryonálních tkáních [548]. Antioxidační role GPx enzymů byla prokázána řadou *in vivo* a *in vitro* studií. Bylo např. prokázáno, že zvýšená exprese GPx-1 a GPx-4 má za následek zvýšenou odolnost buněk vůči oxidačnímu stresu vyvolanému různými látkami způsobujícími buněčnou smrt [549; 550]. V aktivním centru všech výše zmíněných izoform glutathion peroxidázy se nachází trojice aminokyselin - selenocystein, glutamin a tryptofan [551]. Jejich antioxidační aktivita spočívá ve schopnosti redukovat hydrogenperoxid, organické hydroperoxy a v případě GPx-4 i fosfolipid hydroperoxy [552]. Je zřejmé, že dostatečná koncentrace biodostupného selenu je nezbytná pro syntézu a správnou funkci GPx enzymů. Na druhé straně na nedostatek selenu nereagují všechny GPx enzymy stejně, např. u GPx-1 v důsledku deficiencie selenu dochází k prudkému poklesu jeho enzymatické aktivity, k poklesu exprese proteinu i k snížení stability mRNA.

Vedle glutathion peroxidáz vykazují schopnost degradace hydroperoxidů i selenoenzymy ze skupiny thioredoxin reduktáz. Tato schopnost byla prokázána s využitím thioredoxin reduktáz přítomných v lidské placentě [553]. Vedle schopnosti přímé redukce hydroperoxidů jsou thioredoxin reduktázy zapojeny do ochrany proti reaktivním formám kyslíku i v rámci kontrolních rovnováh stavu thioredoxinu. Thioredoxiny jsou schopny zpětně redukovat peroxiredoxiny, cytoprotektivní enzymy schopné degradovat hydroperoxy a peroxynitrit, a tím obnovit jejich enzymatickou činnost [554]. S thioredoxiny jsou rovněž provázány methioninsulfoxid reduktázy, které redukují v proteinech vázaný methionin sulfoxid zpět na methionin [555]. V extracelulárním prostředí, kde jsou koncentrace glutathionu obecně nízké ve srovnání s intracelulárním prostředím, je role thioredoxinů o to významnější [556].

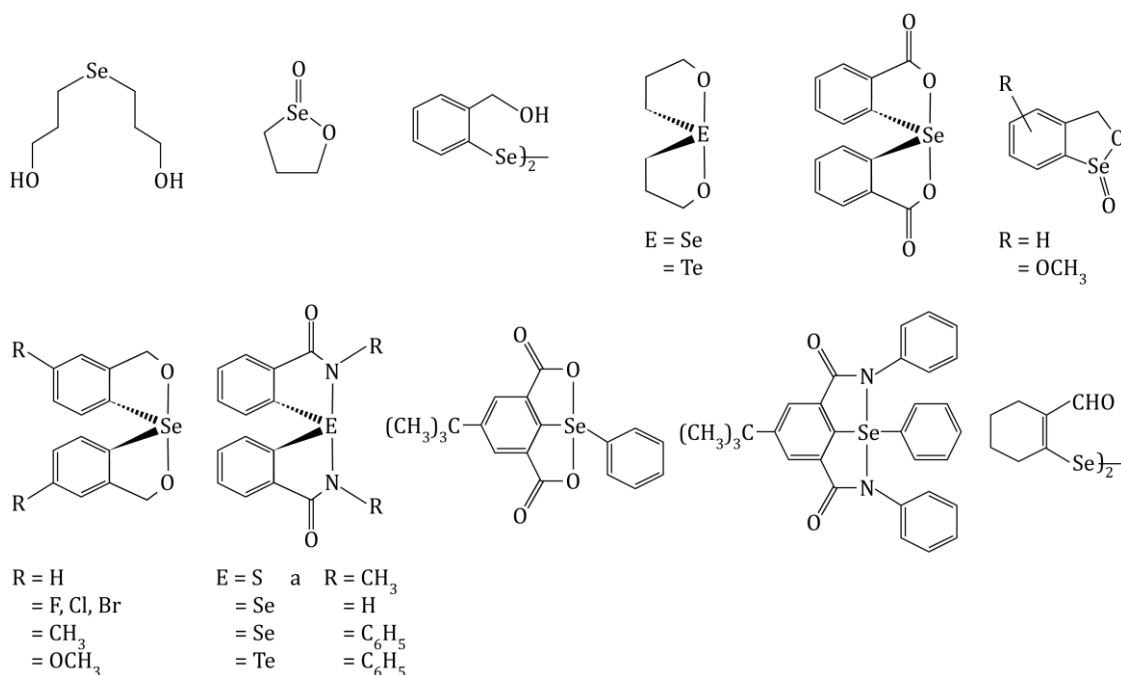
Dalším významným selenoproteinem je transportní selenoprotein P, který představuje hlavní selenoprotein v lidské plazmě a u něhož byly rovněž prokázány antioxidační účinky [557-559]. Tato dvojitá schopnost selenoproteinu P je dána jeho strukturou. Na jeho N-konci navázané jedné selenocysteinové jednotce se přisuzuje enzymatická aktivita, zatímco až devíti selenocysteinovým zbytkům na C-konci se připisuje zodpovědnost za transportní schopnosti selenoproteinu P [560].

Synteticky připravená organoselenová sloučenina označovaná jako ebselen (2-fenyl-1,2-benzisoselenazol-3(2H)-on, Obr. 86) byla, vzhledem k chování podobnému glutathion peroxidázám, použita v řadě *in vitro* studií [561-564]. Ebselen vystupuje podobně jako přirozený antioxidant, rychle reaguje s peroxodisulfanem i významně snižuje oxidační i nitrační účinky schopnosti peroxynitritu a zároveň využívá thioly jako kosubstráty [565-567]. Podstatou biomimetické funkce ebselenu je, stejně jako v případě analogických sloučenin vyskytujících se přirozeně v organizmech, reverzibilní oxidace atomu selenu Se^{-II} na oxosloučeninu $\text{Se}^{IV}=\text{O}$ (tedy analogický proces, k němuž dochází např. při přeměně selenomethioninu na selenomethionin selenoxid, Obr. 85).

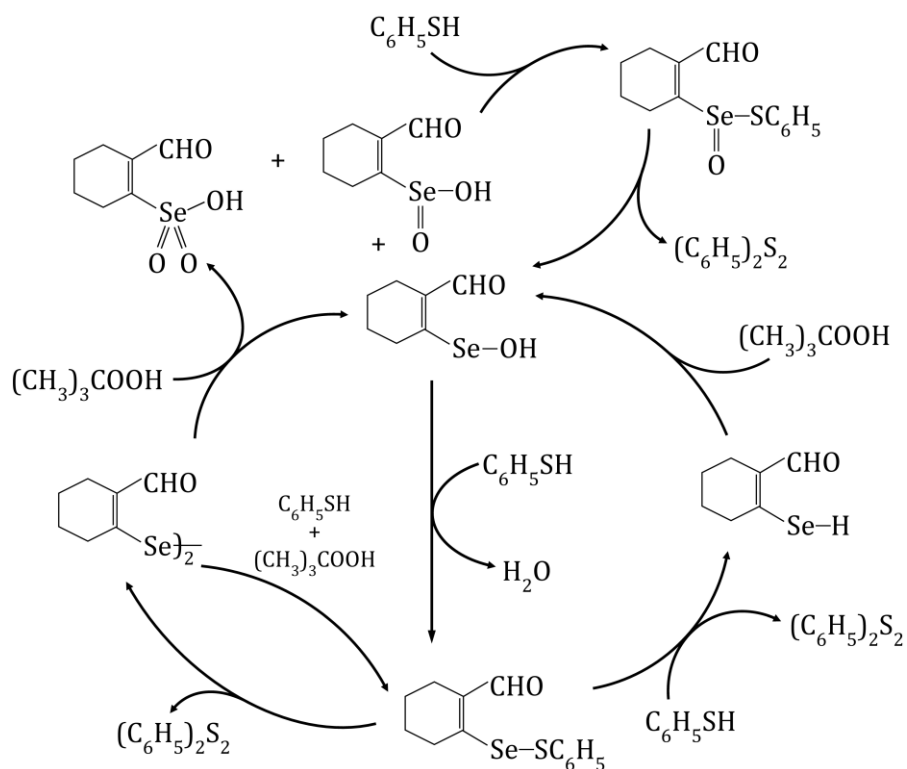


Obr. 86. Struktura ebselenu (2-fenyl-1,2-benzisoselenazol-3(2H)-onu) [568].

Podobně jako ebselen vykazuje obdobnou biologickou funkci a biochemickou aktivitu i řada dalších, tzv. biomimetických, synteticky připravených sloučenin (Obr. 87) [487; 569]. Řada těchto sloučenin obsahuje vedle vazeb $\text{Se}-\text{C}$ (organoprvkové sloučeniny selenu) i vazby $\text{Se}-\text{O}$ a lze je proto klasifikovat jako oxosloučeniny selenu (viz kap. 8. *Organoprvkové oxosloučeniny selenu*). Studium těchto sloučenin a jejich derivátů se mnohdy neomezuje pouze na srovnávání jejich schopností vůči glutathion peroxidáze, ale jsou zkoumány i jejich další biochemické vlastnosti. V případě ebselenu jsou např. popsány jeho protizánětlivé a cytoprotektivní účinky a cytotoxicita pro nižší organizmy. K dalším zkoumaným vlastnostem ebselenu patří i jeho antimikrobiální účinky [570].


Obr. 87. Příklad mimických sloučenin glutathion peroxidázy [569].

Existuje řada studií, v nichž je komplexním způsobem zkoumána reaktivita těchto sloučenin, např. v případě sloučeniny di-(2-formylcyklohexenal)diselenidu, tj. sloučeniny se vzorcem $(CHO(C_6H_8)Se)_2$, byl s využitím ^{77}Se NMR spektroskopie studován a navržen následující mechanismus [569]:


Obr. 88. Chemická reaktivita di-(2-formylcyklohexenal)diselenidu [569].

Podobné studie mimických systémů, kterých byla v posledních letech publikována celá řada, umožňují jak lepší pochopení funkcí a chemického chování glutathion peroxidázy a dalších selenoenzymů, tak i následné navržení nových umělých enzymatických systémů se specifickými a cílenými vlastnostmi.

11. Seznam literatury

- [1] Asundi RK, Jan-Khan M & Samuel R. Spectra of SeO and SeO₂. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* (1936) **157**: pp. 28-49.
- [2] Coe JV, Snodgrass JT, Freidhoff CB, McHugh KM & Bowen KH. Photoelectron spectroscopy of the negative ion SeO⁻. *The Journal of Chemical Physics* (1986) **84**: pp. 618-625.
- [3] Brabson GD, Andrews L & Marsden CJ. Reactions of Selenium and Oxygen. Matrix Infrared Spectra and Density Functional Calculations of Novel SexO_y Molecules. *Journal of Physical Chemistry* (1996) **100**: pp. 16487-16494.
- [4] Alberti M, Špalt Z, Peña-Méndez EM, Ramírez-Galicia G & Havel J. Laser ablation synthesis of selenium superoxide anion SeO₄⁻ via selenium trioxide photolysis. Time-of-flight mass spectrometry and ab initio calculations. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* (2005) **19**: pp. 3405-3410.
- [5] Špalt Z, Peña-Méndez EM, Alberti M & Havel J. Laser desorption/ionization and laser ablation synthesis of new selenium oxide compounds from selenium(IV) dioxide. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* (2006) **20**: pp. 1019-1024.
- [6] Finkelman RB & Mrose ME. Downeyite, the first verified natural occurrence of SeO₂. *American Mineralogist* (1977) **62**: pp. 316-320.
- [7] Ozin G & Vander Voet A. Matrix raman spectra, molecular structure and vibrational analysis of SeO₂ and (SeO₂)₂. *Journal of Molecular Structure* (1971) **10**: pp. 173-182.
- [8] Waitkins GR & Clark CW. Selenium Dioxide: Preparation, Properties, and Use as Oxidizing Agent. *Chemical Reviews* (1945) **36**: pp. 235-289.
- [9] Stahl K, Legros J & Galy J. The crystal-structure of SeO₂ at 139 and 286-K. *Zeitschrift für kristallographie* (1992) **202**: pp. 99-107.

- [10] Riley HL, Morley JF & Friend NAC. 255. Selenium dioxide, a new oxidising agent. Part I. Its reaction with aldehydes and ketones. *Journal of the Chemical Society* (1932) : pp. 1875-1883.
- [11] Kaplan H. The Use of Selenium Dioxide in the Preparation of Quinoline Aldehydes. *Journal of the American Chemical Society* (1941) **63**: pp. 2654-2655.
- [12] Sharpless KB & Lauer RF. Selenium dioxide oxidation of olefins. Evidence for the intermediacy of allylseleninic acids. *Journal of the American Chemical Society* (1972) **94**: pp. 7154-7155.
- [13] Rapoport H & Bhalerao UT. Stereochemistry of allylic oxidation with selenium dioxide. Stereospecific oxidation of gem-dimethyl olefins. *Journal of the American Chemical Society* (1971) **93**: pp. 4835-4840.
- [14] Riley H. Oxidation activity of selenium dioxide. *Nature* (1947) **159**: pp. 571-572.
- [15] Rabjohn N. Selenium Dioxide Oxidation. . John Wiley & Sons, Inc., 2004.
- [16] Flowers RH, Gillespie RJ & Robinson EA. Basic properties of the dioxides of group VI-I: Solutions of selenium dioxide in sulphuric acid. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* (1959) **9**: pp. 155-165.
- [17] Grzechnik A, Farina L, Lauck R, Syassen K, Loa I & Bouvier P. Pressure-Induced Structural Deformations in SeO₂. *Journal of Solid State Chemistry* (2002) **168**: pp. 184-191.
- [18] Orosel D, Leynaud O, Balog P & Jansen M. Pressure-temperature phase diagram of SeO₂. Characterization of new phases. *Journal of Solid State Chemistry* (2004) **177**: pp. 1631-1638.
- [19] Mijlhoff F & MacGillavry C. Symmetry and unit-cell dimensions of selenium trioxide. *Acta crystallographica* (1962) **15**: p. 620.
- [20] Mijlhoff F. Some physical properties and structure of selenium trioxide. . Amsterdam, 1964.
- [21] Mijlhoff F. Crystal structure of tetragonal selenium trioxide. *Acta crystallographica* (1965) **18**: pp. 795-798.
- [22] Lehmann H & Kruger G. Zur chemie des schwefeltrioxyds. 4. Darstellung von reinem selentrioxyd. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine chemie* (1952) **267**: pp. 324-333.

- [23] Paetzold R & Amoulong H. Untersuchungen on Selen-Sauerstoff-Verbindungen. XXVIII. Die Schwingungsspektren von kristallisiertem, flüssigem und gasförmigem Selentrioxid. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* (1965) **337**: pp. 225-237.
- [24] Brassington N, Edwards H & Fawcett V. The vibrational Raman spectra of selenium trioxide ag. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* (1987) **43**: pp. 451-454.
- [25] Richtera L, Jančík V, Martínez-Otero D, Pokluda A, Žák Z, Taraba J & Toužín J. Taming the Oxidative Power of SeO₃ in 1,4-Dioxane, Isolation of Two New Isomers of Mixed-Valence Selenium Oxides, and Two Unprecedented Cyclic Esters of Selenic Acid. *Inorganic Chemistry* (2014) **53**: pp. 6569-6577.
- [26] Pokluda A. Oxid selenový a jeho reakce s kyslíkatými a dusíkatými donory. Diplomová práce (Ed.). Masarykova Univerzita v Brně, Brno, 1998.
- [27] Jerschke H & Menning K. Über die thermische Zersetzung des Selen(VI)-oxids und die Verbindung Se₂O₅. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* (1962) **319**: pp. 82-93.
- [28] Mijlhoff F & Gerding H. The binary system sulphur trioxideselenium trioxide. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas* (1963) **82**: pp. 807-813.
- [29] Kramer EN & Meloche VW. The Oxidation of Selenium in the Glow Discharge. *Journal of the American Chemical Society* (1934) **56**: pp. 1081-1083.
- [30] Olson E & Meloche VW. Oxidation of Selenium in the Glow Discharge. II. A Study of Variables and Further Characterization of Product₁. *Journal of the American Chemical Society* (1936) **58**: pp. 2511-2514.
- [31] Toul F & Dostál K. Darstellung und eigenschaften des selentrioxyds. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* (1951) **16**: pp. 531-541.
- [32] Schmidt M, Bornmann P & Wilhelm I. Zur chemie des selentrioxyds. *Angewandte chemie-International edition* (1963) **75**: pp. 1024-1024.
- [33] Schmidt M & Wilhelm I. Chemische Berichte. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine chemie* (1964) **330**: pp. 324-328.
- [34] Schmidt M & Wilhelm I. Losungen von selentrioxid. *Chemische berichte* (1964) **97**: pp. 872-875.

- [35] Toužín J. Donor - Akceptorické komplexy kysličníku selenového. Kandidátská disertace (Ed.). Katedra anorganické chemie přírodovědecké fakulty, UJEP Brno, Brno, 1974.
- [36] Dostál K & Krejčí J. Ein Beitrag zur Chemie des Selentrioxydes. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* (1958) **296**: pp. 29-35.
- [37] Kempe G, Lorenz M & Thieme-Schneider H. Über Nitryl- und Nitrosylpolyselenate. *Zeitschrift für Chemie* (1964) **4**: pp. 184-185.
- [38] Kempe G. Chemistry of selenium trioxide. Reaction products from N₂O₄ and SeO₃ in nitromethane. *Zeitschrift für chemie* (1968) **8**: p. 152.
- [39] Paul R, Sharma R & Malhotra K. Chemistry of selenium trioxide.3. Complexes of selenium trioxide with organic nitrogen bases. *Indian journal of chemistry* (1972) **10**: pp. 428-429.
- [40] Birchall T, Gillespie RJ & Vekris SL. Nuclear magnetic resonance spectroscopy of some selenium compounds. *Canadian Journal of Chemistry* (1965) **43**: pp. 1672-1679.
- [41] Class E. Über einige reaktionen des selentrioxids. *Experientia* (1966) **22**: p. 133-.
- [42] Paetzold R. **Neuere Untersuchungen an Selen-Sauerstoff-Verbindungen**. In *Fortschritte der chemischen forschung*. . 1966. pp. pp. 590-634.
- [43] Richtera L, Taraba J & Toužín J. The Reaction of Selenium Trioxide with Dialkyl Ethers. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* (2003) **629**: pp. 716-721.
- [44] Richtera L, Pokluda A, Afonso Armando F, Žák Z, Taraba J & Toužín J. Reakce oxidů selenu s pyridinem a pyridin-N-oxidem. In *57. sjezd chemických společností*. 2005.
- [45] Žák Z & Dostál K. Grundlegende kristallographische Daten des Diselenpentoxids, Se₂O₅. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* (1978) **43**: pp. 2509-2511.
- [46] Žák Z. Crystal structure of diselenium pentoxide Se₂O₅. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* (1980) **460**: pp. 81-85.
- [47] Toužín J, Kilián P & Žák Z. Synthesis and Structure of Cyclic Selenium Oxide SeVISe₂IVO₇. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* (1996) **622**: pp. 1617-1622.

- [48] Weber R. Ueber Verbindungen von seleniger und arseniger Säure mit Schwefelsäure-Anhydrit, sowie über dessen Isolirung. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* (1886) **19**: pp. 3185-3190.
- [49] Metzner MR. Sur quelques composés du sélénium et du tellure - sulfate d'acide sélénieux. *Annales de chimie et de physique* (1898) **15**: pp. 231-234.
- [50] Afonso AF. Diplomová práce. Přírodovědecká fakulta (Ed.). Masarykova univerzita v Brně, 1998.
- [51] Toužín J, Neplechová K, Žák Z & Černík M. Syntheses and Structures of Donor-Acceptor Complexes of Selenium Dioxide with Pyridine and Trimethylamine. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* (2002) **67**: pp. 577-586.
- [52] Jerchel D, Bauer E & Hippchen H. Die Oxydation von Alkylpyridinen mit Selendioxyd. *Chemische Berichte* (1955) **88**: pp. 156-163.
- [53] Zwaagstra ME, Timmerman H, van de Stolpe AC, de Kanter FJJ, Tamura M, Wada Y & Zhang M. Synthesis and Structure-Activity Relationships of Carboxyflavones as Structurally Rigid CysLT1 (LTD4) Receptor Antagonists. *Journal of Medicinal Chemistry* (1998) **41**: pp. 1428-1438.
- [54] Yang X, Liu J, Yang L & Zhang X. Synthesis, Characterization, and Susceptibility of Bacteria of Selenium Dioxide Complexes with Sulfadiazole. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry* (2005) **35**: pp. 761-762.
- [55] Gaßmann T. Über die Selendioxydoxalsäureverbindung, ihre Darstellung und theoretische Bedeutung. *Zeitschrift für Physiologische Chemie* (1917) **100**: pp. 209-214.
- [56] Fritsch R. Findet sich Selen im pflanzlichen und tierischen Organismus?. *Zeitschrift für Physiologische Chemie* (1919) **104**: pp. 59-64.
- [57] Kurze R & Peatzold R. Untersuchungen an Selen-Verbindungen. LVIII. Über die Addukte des Selentrioxids mit Trimethylamin und Pyridin. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* (1972) **387**: pp. 367-372.
- [58] Blanka B & Toužín J. Additionsprodukte einiger nukleophiler Substanzen mit Selentrioxid. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* (1967) **32**: pp. 3284-3290.

- [59] Toužín J & Kratochvíla J. Additionsverbindung des Selentrioxids mit Trimethylamin. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* (1969) **34**: pp. 1080-1086.
- [60] Toužín J & Bauer P. Donator-Akzeptorkomplexe des Selen(VI)-oxids mit Pyridin. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* (1975) **40**: pp. 1296-1315.
- [61] Toužín J & Bauer P. Donor-acceptor complexes of trimethylamine with selenium trioxide, sulphur trioxide, and sulphur dioxide. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* (1981) **46**: pp. 2600-2612.
- [62] Chroboková E. Diplomová práce. Přírodovědecká fakulta (Ed.). UJEP Brno, 1971.
- [63] Neplechová K. Dissertation. Ph.D. Thesis (Ed.). Masaryk University, Brno, 1996.
- [64] Richtera L. Disertační práce. Přírodovědecká fakulta (Ed.). Masarykova univerzita v Brně, 2004.
- [65] Toužín J. Diplomová práce. Přírodovědecká fakulta (Ed.). UJEP Brno, 1965.
- [66] Krejčí J, Zbořilová L & Horsák I. Herstellung und eigenschaften von selensäuredialkylestern. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* (1967) **32**: pp. 3468-3475.
- [67] Horsák I. Diplomová práce. Přírodovědecká fakulta (Ed.). UJEP Brno, 1966.
- [68] Richtera L & Toužín J. The Reaction of Selenium Trioxide with Pyridine-N-oxide. *JCF-Frühjahrssymposium, Technische universität Dresden* (2003) **Euroregionale 2003**: pp. 142-142.
- [69] Richtera L, Jančík V, Barroso-Flores J, Nykel P, Toužín J & Taraba J. Synthesis and Crystal Structure of the First Selenonyl Bis(carboxylate) $\text{SeO}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$. *European Journal of Inorganic Chemistry* (2015) **2015**: pp. 2923-2927.
- [70] Neplechová K, Žák Z & Toužín J. Reaction of Triselenium Heptoxide with Pyridine - Novel DA-complex $4\text{Py} \cdot \text{Se}_2\text{O}_5$. *Main Group Chemistry* (1997) **2**: pp. 149-153.
- [71] Bagnall KW. The chemistry of selenium, tellurium, and polonium. . Elsevier Pub. Co., Amsterdam, 1966.
- [72] Bouroushian M. Electrochemistry of Metal Chalcogenides. Springer Science & Business Media (Ed.). Springer Berlin Heidelberg, 2010.

- [73] Manchot W & Ortner K. Über die Hydratbildung des Selendioxydes. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* (1922) **120**: pp. 300-308.
- [74] Ishikawa F & Abe H. Studies of selenious acid. *Scientific Papers of the Institute of Physical and Chemical Research* (1938) **34**: pp. 775-786.
- [75] Rustamov P & Mardakhev B. Investigation of the solubility in the system $\text{SeO}_2\text{-Na}_2\text{O-H}_2\text{O}$ at 25 °C. *Azerbaidzhanskii Khimicheskii Zhurnal* (1963) **4**: pp. 131-139.
- [76] Neal J & McCrosky C. The ternary system selenium dioxide-barium selenite-water at 0, 25, and 50°. *Journal of the American Chemical Society* (1938) **60**: pp. 911-914.
- [77] Sabbah R & Perinet G. Préparation et stabilité thermique des sélénites de sodium obtenus par voie aqueuse. *Journal de chimie physique et de physico-chimie biologique* (1965) **62**: pp. 929-936.
- [78] Micka Z & Ebert M. The change in the standard Gibbs energy during the formation of the acid selenites of the alkali metals. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* (1986) **51**: pp. 1933-1941.
- [79] Olin Å, Noläng B, Osadchii E, Öhman L & Rosén E. Chemical Thermodynamics of Selenium. MOMPEAN F & PERRONE J (Eds.). Elsevier Science, 2005.
- [80] Earnshaw A & Greenwood NN. **Chemistry of the Elements**. In *Chemistry of the elements (second edition)*. Butterworth-Heinemann (Ed.). 1997. pp. pp. 747-788.
- [81] Kovrugin VM. Crystal Chemistry of Novel Oxide Compounds of Se^{4+} and Se^{6+} . Ph.D. Thesis (Ed.). St. Petersburg State University, 2015.
- [82] Sabbah R & Carpeni G. Etude électrométrique des systèmes $\text{H}_2\text{SeO}_3\text{-Na}_2\text{SeO}_3$ (ou K_2SeO_3) en milieux Cl^- (Na^+ ou K^+) = 3M à 25°C. *Journal de chimie physique et de physico-chimie biologique* (1966) **63**: pp. 1549-1554.
- [83] Barcza L & Sillén L. Equilibrium studies of polyanions: 19. Polyselenite equilibria in various ionic media. *Acta Chemica Scandinavica* (1971) **25**: pp. 1250-1260.
- [84] Ganelina E, Kuz'micheva V & Krasnopol'skaya M. State of the selenite ion in aqueous solution. *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii* (1973) **18**: pp. 1321-1325.
- [85] Ozeki T, Yagasaki A, Ichida H & Sasaki Y. Equilibria of the $\text{H}^+\text{-MoO}_4^{2-}\text{-SeO}_3^{2-}$ system in aqueous 1 M $\text{Na}(\text{Cl})$ medium. *Polyhedron* (1988) **7**: pp. 1131-1134.

- [86] Arnek R & Barcza L. Thermochemical studies of hydrolytic reactions: 11. Polyselenite equilibria in various ionic media. *Acta Chemica Scandinavica* (1972) **26**: pp. 213-217.
- [87] Fowless A & Stranks D. Selenitometal complexes: 1. Synthesis and characterization of selenite complexes of cobalt(III) and their equilibrium properties in solution. *Inorganic Chemistry* (1977) **16**: pp. 1271-1276.
- [88] Fowless A & Stranks D. Selenitometal complexes: 3. Kinetics and mechanism of the reaction of hydroxocobalt(III) and hydroxorhodium(III) cations with monomeric and dimeric selenite anions. *Inorganic Chemistry* (1977) **16**: pp. 1282-1286.
- [89] Cooper J, Woods M, Sullivan J & Deutsch E. Kinetics of the oxidation of selenium(IV) by neptunium(VII) in aqueous acidic perchlorate media. *Inorganic Chemistry* (1976) **15**: pp. 2862-2864.
- [90] Okumura A & Okazaki N. Kinetics of oxygen exchange between selenite ions and water. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* (1973) **46**: pp. 1084-1088.
- [91] Walrafen G. Raman spectral studies of aqueous solutions of selenious acid. *Journal of Chemical Physics* (1962) **36**: pp. 90-93.
- [92] Walrafen G. Raman spectral studies of molten selenious acid. *Journal of Chemical Physics* (1962) **37**: pp. 1468-1472.
- [93] Paixão J, Matos Beja A, Ramos Silva M, Alte da Veiga L, Martín-Gil J, Martín-Gil F & de Matos Gomes E. Crystal structure of betaine dihydrogen selenite, C₅H₁₃N₀S₅Se. *Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures* (1997) **212**: pp. 51-52.
- [94] Cameron TS. The crystal and molecular structure of the 2:1 complex between triphenylarsine oxide and selenous acid. *Acta Crystallographica Section B* (1976) **32**: pp. 2094-2097.
- [95] Ondráček J, Walzelová M, Mička Z & Novotný J. Structure of glycine-selenious acid (1/1). *Acta Crystallographica Section C* (1992) **48**: pp. 391-392.
- [96] Kremann R & Hofmeier F. Über die Hydrate der Selensäure. *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften* (1908) **29**: pp. 1111-1118.

- [97] Meyer J & Aulich W. Zur Kenntnis der Doppelsalze der Selensäure. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* (1928) **172**: pp. 321-343.
- [98] Kapustinskii A & Zhdanova A. The thermal and viscosimetric analysis of the selenic acid-water system. *Zhurnal Prikladnoi Khimii* (1951) **24**: pp. 658-661.
- [99] Vuillard G. Le système binaire eau-acide sélénique. *Comptes rendus de l'Académie des sciences* (1956) **242**: pp. 1326-1329.
- [100] Vuillard G. Contribution à l'étude de l'état vitreux et de la cristallisation des solutions aqueuses. *Annali di Chimica* (1957) **2**: pp. 233-297.
- [101] Dostál K. Thermische Analyse des Systems $\text{SeO}_3\text{-H}_2\text{O}$. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* (1955) **20**: pp. 1033-1040.
- [102] Walrafen G. Raman spectral studies of aqueous solutions of selenic acid. *Journal of Chemical Physics* (1963) **39**: pp. 1479-1492.
- [103] Wasif S, Nour M & Hussein M. Solutions in selenic acid: Part 7. Cryoscopic studies of selenic acid. The $\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ system.. *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical* (1974) **70**: pp. 929-935.
- [104] Devillanova FA. Handbook of Chalcogen Chemistry: New Perspectives in Sulfur, Selenium and Tellurium. . Royal Society of Chemistry, 2007.
- [105] Haas H & Jansen M. Octahedral SeO_6^{6-} and Square-Pyramidal SeO_5^{4-} , Two New Oxoselenate Anions. *Angewandte Chemie International Edition* (2000) **39**: pp. 4362-4364.
- [106] Wickleder MS. Sodium selenite, Na_2SeO_3 . *Acta Crystallographica Section E* (2002) **58**: p. i103-i104.
- [107] Haas H & Jansen M. Synthese und Charakterisierung von Tetralithiumpentaoxoselenat(VI). *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* (2000) **626**: pp. 1174-1178.
- [108] Zakharov MA, Troyanov SI, Rybakov VB, Aslanov LA & Kemnitz E. Synthesis and crystal structure of sodium hydrogen selenates, NaHSeO_4 and $\text{Na}_3[\text{H}(\text{HSeO}_4)(2)](\text{HSeO}_4)(2)$. *Crystallography Reports* (1999) **44**: pp. 408-413.
- [109] Baran J, Lis T & Starynowicz P. Structure and vibrational spectra of $\text{Na}_5\text{H}_3(\text{SeO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ crystal. *Journal of Molecular Structure* (1989) **213**: pp. 51-61.

- [110] 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. *Journal of Molecular Structure* (1991) **250**: pp. 13-45.
- [111] Troyanov S, Morozov I, Zakharov M & Kemnitz E. Synthesis and crystal structure of hydrogen selenates $\text{K}(\text{HSeO}_4)(\text{H}_2\text{SeO}_4)$ and $\text{Cs}(\text{HSeO}_4)(\text{H}_2\text{SeO}_4)$. *Crystallography Reports* (1999) **44**: pp. 560-564.
- [112] Hansen F, Hazell RG & Rasmussen SE. On the crystal structure of potassium trihydrogen selenite, $\text{KH}_3(\text{SeO}_3)_2$, and its relation to the dielectric properties. *Acta Chemica Scandinavica* (1969) **23**: pp. 2561-2566.
- [113] Gorbatyii L, Ponomarev V & Kheiker D. Crystal structures of potassium trihydrogen selenite $\text{KH}_3(\text{SeO}_3)_2$, and sodium trihydrogen selenite, $\text{NaH}_3(\text{SeO}_3)_2$. *Kristallografiya* (1971) **16**: pp. 899-904.
- [114] Müller H, Unterderweide K & Engelen B. Crystal structure of magnesium diselenite, MgSe_2O_5 . *Zeitschrift für Kristallographie* (1996) **211**: pp. 700-700.
- [115] Giester G & Lengauer LC. A Contribution to the Stereochemistry of Earth Alkaline Selenites: Synthesis and Crystal Structure of $\text{Ca}_2(\text{SeO}_3)(\text{Se}_2\text{O}_5)$, $\text{Ba}(\text{SeO}_3)$, and $\text{Ba}(\text{Se}_2\text{O}_5)$. *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly* (1998) **129**: pp. 445-454.
- [116] Ok KM & Halasyamani PS. New Selenites: Syntheses, Structures, and Characterization of Centrosymmetric $\text{Al}_2(\text{Se}_2\text{O}_5)_3$ and $\text{Ga}_2(\text{Se}_2\text{O}_5)_3$ and Non-centrosymmetric $\text{In}_2(\text{Se}_2\text{O}_5)_3$. *Chemistry of Materials* (2002) **14**: pp. 2360-2364.
- [117] Fábry J & Breczewski T. Thallium(I) selenate. *Acta Crystallographica Section C* (1993) **49**: pp. 1724-1727.
- [118] Steinhauser G, Luef C, Wildner M & Giester G. Syntheses and crystal structures of $\text{Pb}(\text{SeO}_3)_2$ and two modifications of $\text{Sn}(\text{SeO}_3)_2$. *Journal of Alloys and Compounds* (2006) **419**: pp. 45-49.
- [119] Lahtinen M & Valkonen J. X-ray Powder Structure Determination and Thermal Behavior of a New Modification of $\text{Pb}(\text{II})$ Selenite. *Chemistry of Materials* (2002) **14**: pp. 1812-1817.
- [120] Koskenlinna M & Valkonen J. Lead Diselenite. *Acta Crystallographica Section C* (1995) **51**: pp. 1-3.

- [121] Rademacher O, Göbel H & Oppermann H. Crystal structure of bismuth selenite, $\text{Bi}_2(\text{SeO}_3)_3$. *Zeitschrift für Kristallographie* (2000) **215(3)**: pp. 339-340.
- [122] Rademacher O, Gobel H, Ruck M & Opperman H. Crystal structure of dibismuth selenium pentoxide, Bi_2SeO_5 . *Zeitschrift für Kristallographie* (2001) **216(1)**: pp. 29-30.
- [123] Lee EP, Song SY, Lee DW & Ok KM. New Bismuth Selenium Oxides: Syntheses, Structures, and Characterizations of Centrosymmetric $\text{Bi}_2(\text{SeO}_3)_2(\text{SeO}_4)$ and $\text{Bi}_2(\text{TeO}_3)_2(\text{SeO}_4)$ and Noncentrosymmetric $\text{Bi}(\text{SeO}_3)(\text{HSeO}_3)$. *Inorganic Chemistry* (2013) **52**: pp. 4097-4103.
- [124] Valkonen J. Anhydrous scandium selenate. *Acta Crystallographica Section B* (1978) **34**: pp. 1957-1959.
- [125] Wontcheu J & Schleid T. $\text{Sc}_2\text{Se}_3\text{O}_9$: Scandium(III) Oxoselenate(IV) According to $\text{Sc}_2[\text{SeO}_3]_3$ with a Hexagonal Lone-Pair Channel Structure. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* (2003) **629**: pp. 1463-1465.
- [126] Znamenskaya A & Komissarova L. Sintez i nekotorye svojstva srednego i kislogo selenitov skandiya $\text{Sc}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Sc}(\text{HSeO}_3)_3$. *Zhurnal Neorganicheskoy Khimii* (1973) **18**: pp. 873-879.
- [127] Wontcheu J. Dissertation. Ph.D. Thesis (Ed.). University of Stuttgart, Germany, 2004.
- [128] Krügermann I. Dissertation. Ph.D. Thesis (Ed.). University of Cologne, Germany, 2002.
- [129] Wickleder MS. Wasserfreie Selenite des Lanthans: Synthese und Kristallstruktur von $\text{La}_2(\text{SeO}_3)_3$ und LaFSeO_3 . *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* (2000) **626**: pp. 547-551.
- [130] Göhausen I & Wickleder MS. Hydrogenselenate der Selten-Erd-Elemente: Synthese und Kristallstruktur von $\text{La}(\text{HSeO}_4)_3$ und $\text{Gd}(\text{HSeO}_4)(\text{SeO}_4)$. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* (2001) **627**: pp. 1115-1117.
- [131] Lee K & Kwon Y. Crystal Structure of $\text{V}_2\text{Se}_2\text{O}_9$ and Phase Relations in the $\text{V}_2\text{O}_5\text{-SeO}_2$ System. *Journal of the Korean Chemical Society* (1996) **40**: pp. 379-383.

- [132] Halasyamani PS & O'Hare D. A New Three-Dimensional Vanadium Selenite, $(VO)_2(SeO_3)_3$, with Isolated and Edge-Shared VO_6 Octahedra. *Inorganic Chemistry* (1997) **36**: pp. 6409-6412.
- [133] Lafront A, Bonvoisin J & Trombe J. Synthesis, Crystal Structure, and Magnetic Measurement of Two New Diselenites: $M_2(Se_2O_5)_3$ with $M = Fe(III), Cr(III)$. *Journal of Solid State Chemistry* (1996) **122**: pp. 130-138.
- [134] Giester G & Wildner M. Hydrothermal synthesis and crystal structure of $Mn(SeO_3)_2$. *Journal of Solid State Chemistry* (1991) **91**: pp. 370-374.
- [135] Bonvoisin J, Galy J & Trombe J. Crystal Structure of Monoclinic $MnSe_2O_5$ and Comparative Magnetic Study of Monoclinic and Orthorhombic Varieties. *Journal of Solid State Chemistry* (1993) **107**: pp. 171-178.
- [136] Morosov I, Troyanov S, Stiewe A & Kemnitz E. Synthese und Kristallstruktur von Hydrogenselenaten zweiwertiger Metalle – $M(HSeO_4)_2$ ($M = Mg, Mn, Zn$) und $M(HSeO_4)_2 \cdot H_2O$ ($M = Mn, Cd$). *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* (1998) **624**: pp. 135-140.
- [137] Giester G & Wildner M. Synthesis and crystal structure of monoclinic $Fe_2(SeO_4)_3$. *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly* (1991) **122**: pp. 617-623.
- [138] Giester G. Syntheses and crystal structures of the new compounds $BaFe_2(SeO_3)_4$, $AgFe(SeO_3)_2$ and $RbFe(SeO_4)(SeO_3)$. *Journal of Alloys and Compounds* (2000) **308**: pp. 71-76.
- [139] Harrison WTA, McManus AVP & Cheetham AK. Synthesis and structure of cobalt diselenite, $CoSe_2O_5$. *Acta Crystallographica Section C* (1992) **48**: pp. 412-413.
- [140] Wildner M & Andrut M. Crystal structure, electronic absorption spectra, and crystal field superposition model analysis of $Li_2Co_3(SeO_3)_4$. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* (1999) **214**: pp. 216-222.
- [141] Arndt A & Wickleder MS. $Pd(SeO_3)$, $Pd(SeO_4)$, and $Pd(Se_2O_5)$: The First Palladium Oxoselenates. *European Journal of Inorganic Chemistry* (2007) **2007**: pp. 4335-4339.
- [142] Albrecht-Schmitt T & Ling J. Selenium Oxoanion Compounds of Palladium(II). *Inorganic Chemistry* (2007) **46**: pp. 5686-5690.

- [143] Escamilla R, Gallardo-Amores J, Morán E & Alario-Franco M. Crystal Chemistry and Magnetic Properties of $\text{SeCu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) Perovskites. *Journal of Solid State Chemistry* (2002) **168**: pp. 149-155.
- [144] Giester G. Crystal structure of synthetic $\text{Cu}_3\text{SeO}_4(\text{OH})_4$. *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly* (1991) **122**: pp. 229-234.
- [145] Giester G. New copper selenites. Part B: $\text{Cu}_2(\text{SeO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{Tl}(\text{III})_2\text{Cu}_3(\text{SeO}_3)_6$. *Zeitschrift für Kristallographie* (1999) **214**: pp. 305-308.
- [146] Okkonen P, Hiltunen L, Koskenlinna M & Niinistö L. Crystal Structure and Thermal Stability of Silver Selenite. *Acta Chemica Scandinavica* (1994) **48**: pp. 857-860.
- [147] Almond PM & Albrecht-Schmitt TE. Hydrothermal Syntheses, Structures, and Properties of the New Uranyl Selenites $\text{Ag}_2(\text{UO}_2)(\text{SeO}_3)_2$, $\text{M}[(\text{UO}_2)(\text{HSeO}_3)(\text{SeO}_3)]$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}$), and $\text{Pb}(\text{UO}_2)(\text{SeO}_3)_2$. *Inorganic Chemistry* (2002) **41**: pp. 1177-1183.
- [148] Wickleder MS, Büchner O, Wickleder C, el Sheik S, Brunklaus G & Eckert H. $\text{Au}_2(\text{SeO}_3)_2(\text{SeO}_4)$: Synthesis and Characterization of a New Noncentrosymmetric Selenite-Selenate. *Inorganic Chemistry* (2004) **43**: pp. 5860-5864.
- [149] Büchner O & Wickleder MS. $\text{RbAu}(\text{SeO}_4)_2$: First Structure Determination of a Ternary Gold Selenate. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* (2004) **630**: pp. 1539-1540.
- [150] Johnston MG & Harrison WTA. $\text{SrZn}(\text{SeO}_3)_2$ Containing Novel ZnO_4^{2-} Bicapped Tetrahedra. *Inorganic Chemistry* (2001) **40**: pp. 6518-6520.
- [151] Weil M. Preparation and Crystal Structures of the Isotypic Compounds $\text{CdXO}_4 \cdot 2 \text{HgO}$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$). *Zeitschrift für Naturforschung B* (2014) **59**: pp. 281-285.
- [152] Valkonen J. Cadmium selenite-water (4/3) and two polymorphic forms of cadmium selenite. *Acta Crystallographica Section C* (1994) **50**: pp. 991-994.
- [153] Weil M. $\text{Cd}_3\text{Se}_3\text{O}_{10}$, isotypic with its mercury analogue. *Acta Crystallographica Section E* (2002) **58**: p. i127-i129.
- [154] Valkonen J. Cadmium diselenite and cadmium hydrogenselenite selenite. *Acta Crystallographica Section C* (1994) **50**: pp. 1381-1384.

- [155] Weil M. Preparation and crystal structures of two new modifications of mercury(II) selenite(IV), HgSeO_3 , and the mixed-valent mercury(II) selenite(IV) selenide(-II), $(\text{HgSeO}_3)_3\text{HgSe}$. *Solid State Sciences* (2002) **4**: pp. 1153-1162.
- [156] Weil M. Polymorphism in mercury(I) selenite(IV): preparation, crystal structures of α -, β - and γ - Hg_2SeO_3 , and thermal behavior of the α - and β -modification. *Journal of Solid State Chemistry* (2003) **172**: pp. 35-44.
- [157] Weil M & Kolitsch U. $\text{Hg}_3\text{Se}_3\text{O}_{10}$, a mercury(II) compound with mixed-valence oxoselenium(IV/VI) anions. *Acta Crystallographica Section C* (2002) **58**: p. i47-i49.
- [158] Koskenlinna M & Valkonen J. Mercury(II) Hydrogenselenite Selenite. *Acta Crystallographica Section C* (1996) **52**: pp. 491-493.
- [159] Weil M. Investigations in the Systems Ag-Hg-X-O ($\text{X} = \text{AsV}, \text{SeIV}, \text{SeVI}$): Hydrothermal Single Crystal Growth of Ag_3As_4 , $\text{AgHg(I)}_2\text{AsO}_4$, AgHg(II)AsO_4 , Ag_2SeO_4 and the Crystal Structure of $\text{Ag}_2\text{Hg(II)(SeO}_3)_2$. *Zeitschrift für Naturforschung Section B - A Journal of Chemical Sciences* (2003) **58b**: pp. 1091-1096.
- [160] Weil M. Hydrothermal Single Crystal Growth and Crystal Structures of the Mercury(II) Selenates(VI) HgSeO_4 , $\text{HgSeO}_4 \cdot \text{HgO}$ and $\text{HgSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Zeitschrift für Naturforschung Section B - A Journal of Chemical Sciences* (2002) **57b**: pp. 1043-1050.
- [161] Iskhakova L, Kozlova N & Marugin V. Crystal structure of $\text{Ce(SeO}_4)_2$. *Soviet physics. Crystallography* (1990) **35**: pp. 640-643.
- [162] Delage C, Carpy A, H'Naïfi A & Goursolle M. Structure du séléniate(IV) de cérium. *Acta Crystallographica Section C* (1986) **42**: pp. 1475-1477.
- [163] Koskenlinna M & Valkonen J. The Crystal Structure of $\text{PrH}_3(\text{SeO}_3)_2(\text{Se}_2\text{O}_5)$, a Compound with Selenite and Diselenite Groups.. *Acta Chemica Scandinavica* (1976) **30A**: pp. 457-460.
- [164] Wickleder MS. Synthese und Kristallstruktur von $\text{La(HSeO}_4)_3$ und $\text{Nd(HSeO}_4)(\text{Se}_2\text{O}_7)$. *Zeitschrift für Kristallographie, Suppl.* (2001) **18**: pp. 139-139.
- [165] Stancheva M, Petrova R & Macíček J. Neodymium Diselenite Selenious Acid Dihydrate: Structure and Conformation of the Se_2O_5 Group. *Acta Crystallographica Section C* (1998) **54**: pp. 699-701.

- [166] Krügermann I, Wickleder MS, Wontcheu J & Schleid T. The Unique Crystal Structure of the Triclinic Samarium(III) Oxoselenate(IV) $\text{Sm}_2[\text{SeO}_3]_3$. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* (2006) **632**: pp. 901-904.
- [167] Iskhakova L, Ovanisyan S & Trunov V. Kristallichesкое stroenie $\text{EuH}(\text{SeO}_4)_2$. *Zhurnal Strukturnoj Khimii* (1991) **32**: pp. 30-33.
- [168] Krügermann I & Wickleder MS. Syntheses and Crystal Structures of $\text{Er}_2(\text{SeO}_3)_3$ and $\text{Dy}_3(\text{SeO}_3)_4$. *Journal of Solid State Chemistry* (2002) **167**: pp. 113-118.
- [169] Iskhakova L & Ovanisyan S. Synthesis and Structure of $\text{Yb}_2(\text{SeO}_4)_3$. *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii* (1995) **40**: pp. 1768-1772.
- [170] Wontcheu J & Schleid T. $\text{Tb}_2\text{Se}_2\text{O}_7$: Terbium(III) Oxide Oxoselenate(IV) according to $\text{Tb}_2\text{O}[\text{SeO}_3]_2$ with a "Lone—Pair" Channel Structure. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* (2002) **628**: pp. 1941-1945.
- [171] Wickleder MS & Göhhausen I. $\text{Gd}_3(\text{SeO}_3)_4$: Ein Fluoridselenit mit μ_3 - SeO_3 - und μ_3 -F--überkappten Gd₃-Ring. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* (2000) **626**: pp. 1725-1727.
- [172] Wickleder M. NdClSeO_3 and ErClSeO_3 : First Chloride-Selenites of the Rare Earth Elements. *Zeitschrift für Naturforschung B* (2002) **57b**: pp. 1414-1418.
- [173] Wickleder MS. Holmium chloride oxoselenate(IV), HoClSeO_3 . *Acta Crystallographica Section E* (2003) **59**: p. i31-i32.
- [174] Ball S & Milne J. Studies on the interaction of selenite and selenium with sulfur donors. Part 3. Sulfite. *Canadian Journal of Chemistry* (1995) **73**: pp. 716-724.
- [175] Mereiter K. Sodium selenite penta-hydrate, $\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. *Acta Crystallographica Section E* (2013) **69**: p. i77-i78.
- [176] Valkonen J & Ylinen P. Yttrium diselenite nitrate trihydrate. *Acta Crystallographica Section B* (1979) **35**: pp. 2378-2380.
- [177] Giolito I & Giesbrecht E. Rare earth selenates. *Academia Brasileira de Ciências* (1969) **41**: pp. 517-527.
- [178] Nabar M & Paralkar S. Studies on selenates: II. Thermal decomposition of heavier rare-earth selenate hydrates. *Thermochimica Acta* (1976) **17**: pp. 239-246.

- [179] Nabar M & Paralkar S. Studies on selenates: I. Thermal decomposition of lanthanum selenate pentahydrate. *Thermochimica Acta* (1976) **15**: pp. 390-392.
- [180] Matos Gomes de E, Nogueira E, Fernandes I, Belsley M, Paixão J, Matos Beja A, Ramos Silva M, Martín-Gil J, Martín-Gil F & Mano JF. Synthesis, structure, thermal and non-linear optical properties of L-argininium hydrogen selenite. *Acta Crystallographica Section B* (2001) **57**: pp. 828-832.
- [181] Ghazaryan VV, Fleck M & Petrosyan AM. New salts of amino acids with dimeric cations. *Conference proceeding* (2010) **7998**: p. 79980F-79980F-9.
- [182] Němec I, Císařová I & Mička Z. Study of the Family of Glycine–Selenious Acid Addition Compounds: Crystal Structure of Diglycine Hydrogen Selenite and Vibrational Spectra and DSC Measurement of Diglycine Hydrogen Selenite and Monoglycine–Selenious Acid Crystals. *Journal of Solid State Chemistry* (1998) **140**: pp. 71-82.
- [183] Paixão JA, Silva MR, Beja AM & Eusébio E. Crystal structure and properties of L-tryptophanium hydrogen selenite. *Polyhedron* (2006) **25**: pp. 2021-2025.
- [184] Ritchie LK & Harrison WTA. 1-Carbamoyl-guanidinium hydrogenselenite. *Acta Crystallographica Section E* (2003) **59**: p. o1296-o1298.
- [185] Jarraya K. KOBFeO - bis(phenylmethanaminium) selenite monohydrate. (2014) : .
- [186] Wiechoczek M & Jones P. Structure of Bis(isobutylammonium) Selenite and its Sesquihydrate. *Zeitschrift für Naturforschung B* (2006) **61b**: pp. 1401-1405.
- [187] Paixão J, Matos Beja A, Ramos Silva M, de Matos Gomes E, Martín-Gil J & Martín-Gil F. N,N'-Diphenylguanidinium Hydrogenselenite Monohydrate. *Acta Crystallographica Section C* (1997) **53**: pp. 1113-1115.
- [188] Takouachet R, Benali-Cherif R & Benali-Cherif N. Cytosinium hydrogen selenite. *Acta Crystallographica Section E* (2014) **70**: p. o186-o187.
- [189] Chen H, Gao W, Zhu M, Gao H, Xue J & Li Y. A highly selective OFF-ON fluorescent sensor for zinc in aqueous solution and living cells. *Chemical Communications* (2010) **46**: pp. 8389-8391.
- [190] Todd MJ & Harrison WT. Propane-1,2-diaminium selenite monohydrate. *Acta Crystallographica Section E* (2005) **61**: p. o1538-o1540.

- [191] Lukevics E, Arsenyan P, Shestakova I, Domracheva I, Kanepe I, Belyakov S, Popelis J & Pudova O. Synthesis, structure and cytotoxicity of organoammonium selenites. *Applied Organometallic Chemistry* (2002) **16**: pp. 228-234.
- [192] Chudoba V, Mička Z, Havlíček D, Císařová I, Němec I & Robinson TW. Preparation, crystal structure, vibrational spectra and thermal behavior of selenites of ethylene diamine, 1,3-propylene diamine and 1,4-butylene diamine. *Journal of Solid State Chemistry* (2003) **170**: pp. 390-403.
- [193] Havlíček D, Chudoba V, Němec I, Císařová I & Mička Z. Preparation, crystal structure, vibrational spectra and thermal behaviour of piperazinium(2+) selenite monohydrate and piperazinium(2+) diselenite. *Journal of Molecular Structure* (2002) **606**: pp. 101-116.
- [194] Němec I, Chudoba V, Havlíček D, Císařová I & Mička Z. Preparation, Crystal Structure, Vibrational Spectra, and Thermal Behavior of N, N'-Dimethylpiperazinium(2+) Hydrogen Selenite. *Journal of Solid State Chemistry* (2001) **161**: pp. 312-318.
- [195] Wang J, Tessier C & Holm RH. Analogue Reaction Systems of Selenate Reductase. *Inorganic Chemistry* (2006) **45**: pp. 2979-2988.
- [196] Matos Gomes de E, Matos Beja A, Paixão J, Alte de Veiga L, Ramos Silva M, Martín-Gil J & Martín-Gil F. Synthesis, structure and thermal behavior of benzyltrimethylammonium trihydrogen selenite. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* (1995) **210**: pp. 929-933.
- [197] Kim HS, Kim YJ, Bae JY, Kim SJ, Lah MS & Chin CS. Imidazolium and Phosphonium Alkylselenites for the Catalytic Oxidative Carbonylation of Amines: Mechanistic Studies. *Organometallics* (2003) **22**: pp. 2498-2504.
- [198] Foust AS, Janickis V & Maroy K. The selenotetrathionate dianion: preparation and x-ray structures of $K_2SeS_3O_6 \cdot H_2O$ and $[Co(en)_2Cl_2]_2SeS_3O_6$. *Inorganic Chemistry* (1980) **19**: pp. 1040-1043.
- [199] Foust AS, Janickis V & Maroy K. The diselenotetrathionate dianion: preparation and X-ray structures of two crystalline modifications of $[Co(en)_2Cl_2]_2Se_2S_2O_6 \cdot H_2O$. *Inorganic Chemistry* (1980) **19**: pp. 1044-1048.
- [200] Foust AS & Janickis V. The selenotrithionate dianion: crystal and molecular structure of $K_2SeS_2O_6$. *Inorganic Chemistry* (1980) **19**: pp. 1063-1064.

- [201] Akriche S & Rzaigui M. 2-Amino-5-nitro-pyridinium hydrogen selenate. *Acta Crystallographica Section E* (2009) **65**: p. o3009-o3010.
- [202] Akriche S & Rzaigui M. 2-Amino-3-nitropyridinium hydrogen selenate. *Acta Crystallographica Section E* (2009) **65**: p. o1648.
- [203] Fleck M. Guanidinium hydrogen selenate. *Acta Crystallographica Section E* (2006) **62**: p. o4939-o4941.
- [204] Drozd M, Baran J & Pietraszko A. Crystal structure, differential scanning calorimetry and vibrational low temperature investigation of $C(NH_2)_3 \cdot HSeO_4$. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* (2005) **61**: pp. 2775-2787.
- [205] Lorenc J, Bryndal I, Marchewka M, Kucharska E, Lis T & Hanuza J. Crystal and molecular structure of 2-amino-5-chloropyridinium hydrogen selenate-its IR and Raman spectra, DFT calculations and physicochemical properties. *Journal of Raman Spectroscopy* (2008) **39**: pp. 863-872.
- [206] Maalej W, Elaoud Z, Mhiri T, Daoud A & Driss A. 4-Benzyl-pyridinium hydrogen selenate. *Acta Crystallographica Section E* (2008) **64**: p. o2172.
- [207] Baran J, Drozd M, Lis T, Śledźa M, Barnes A & Ratajczak H. Crystal structure and vibrational spectra of betaine hydrogen selenate monohydrate. *Journal of Molecular Structure* (1995) **372**: pp. 29-40.
- [208] Slouf M & Cisarova I. Phenathridinium hydrogenselenate monohydrate. *Acta Crystallographica Section C* (1999) **55**: .
- [209] Baran J, Barnes A, Marchewka M, Pietraszko A & Ratajczak H. Structure and vibrational spectra of the bis(betaine)-selenic acid molecular crystal. *Journal of Molecular Structure* (1997) **416**: pp. 33-42.
- [210] Zakharov MA, Troyanov SI, Rybakov VB, Aslanov LA & Kemnitz E. Crystal structures of $[N(CH_3)_4](HSeO_4)$ at 298, 363, and 380 K. *Crystallography Reports* (2001) **46**: pp. 974-979.
- [211] Malchus M & Jansen M. Studies on Tetramethylammonium Selenate(VI) and Chromate(VI). *Zeitschrift für Naturforschung B* (1998) **53b**: pp. 704-710.

- [212] Matulkova I, Cihelka J, Fejfarova K, Dusek M, Pojarova M, Vanek P, Kroupa J, Sala M, Krupkova R & Nemecek I. Semi-organic salts of aniline with inorganic acids: prospective materials for the second harmonic generation. *CrystEngComm* (2011) **13**: pp. 4131-4138.
- [213] Mottillo C & Friscic T. Supramolecular imidazolium frameworks: direct analogues of metal azolate frameworks with charge-inverted node-and-linker structure. *Chemical Communications* (2015) **51**: pp. 8924-8927.
- [214] Ben Hassen C, Boujelbene M, Bahri M, Zouari N & Mhiri T. Experimental study on the structure and vibrational, thermal and dielectric properties of bis(2-methylanilinium) selenate accomplished with DFT calculation. *Journal of Molecular Structure* (2014) **1074**: pp. 602-608.
- [215] Kessentini Y, Ben Ahmed A, Elaoud Z, Aljuaid S & Mhiri T. Structural, vibrational and DSC investigations of the bis-4-benzyl piperidinium tetraoxoselenate monohydrate crystal. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* (2012) **98**: pp. 222-228.
- [216] Janczak J & Perpétuo GJ. A three-dimensional hydrogen-bonded network in bis-(4-hydroxy-anilinium) selenate(VI) dihydrate. *Acta Crystallographica Section C* (2009) **65**: p. o121-o122.
- [217] Ayi A, Uwah I & Iniama G. Investigations of triethlenetetraammonium selenate monohydrate: $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2]$ Investigations of triethlenetetraammonium selenate monohydrate: $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2(\text{CH}_2)\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3]_{0.5}[\text{SeO}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$, a possible intermediate in the synthesis of open-frame work metal selenate.. *Ultra Scientist of Physical Sciences* (2007) **19**: pp. 473-482.
- [218] Daszkiewicz M. Complex hydrogen bonding patterns in bis(2-aminopyrimidinium) selenate monohydrate. Interrelation among graph-set descriptors. *Structural Chemistry* (2011) **23**: pp. 307-313.
- [219] Havlíček D, Plocek J, Němec I, Gyepes R & Mička Z. The Crystal Structure, Vibrational Spectra, and Thermal Behavior of Piperazinium(2+) Selenate Monohydrate and N, N'-Dimethylpiperazinium(2+) Selenate Dihydrate. *Journal of Solid State Chemistry* (2000) **150**: pp. 305-315.

- [220] Němec I, Gyepes R, Mička Z & Trojánek F. Novel Materials for Second Harmonic Generation - Salts of L-Valine and Selenic Acid. *Materials Research Society Symposium Proceedings* (2002) **725**: pp. 213-218.
- [221] Soukrata S, Belhouchet M, Suñol JJ & Mhiri T. Synthesis, Crystal Structure, and Characterization of A New Adduct Bis-(2-Amino-3-Benzylloxypyridinium) Selenate Monohydrate $[C_{12}H_{13}N_2O]_2SeO_4 \cdot H_2O$. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* (2014) **189**: pp. 422-431.
- [222] Marchewka M, Janczak J, Debrus S, Baran J & Ratajczak H. Crystal structure, vibrational spectra and nonlinear optical properties of tetrakis(2,4,6-triamino-1,3,5-triazin-1-ium) bis(selenate) trihydrate crystal. *Solid State Sciences* (2003) **5**: pp. 643-652.
- [223] Matulkova I, Cihelka J, Pojarova M, Fejfarova K, Dusek M, Cisarova I, Vanek P, Kroupa J, Nemecek P, Tesarova N & Nemecek I. Molecular crystals of 2-amino-1,3,4-thiadiazole with inorganic oxyacids – crystal engineering, phase transformations and NLO properties. *CrystEngComm* (2014) **16**: pp. 1763-1776.
- [224] Ben Hassen C, Boujelbene M & Mhiri T. Structural determination; vibration study and thermal decomposition of $[C_5H_6N_5]_2SeO_4 \cdot 2H_2O$. *Journal of Molecular Structure* (2015) **1079**: pp. 147-154.
- [225] Daszkiewicz M & Marchewka MK. Crystallographic, vibrational and theoretical studies of 2,3-diaminopyridinium selenate. *Vibrational Spectroscopy* (2011) **57**: pp. 326-333.
- [226] Morris R, Hriljac J & Cheetham A. Synthesis and crystal structures of two novel selenites, $NaY(SeO_3)_2$ and $NaLa(SeO_3)_2$. *Acta Crystallographica Section C* (1990) **46**: pp. 2013-2017.
- [227] Harrison WT & Zhang Z. Synthesis and Crystal Structure of $La_2Cu(SeO_3)_4$. *Journal of Solid State Chemistry* (1997) **133**: pp. 572-575.
- [228] Wickleder MS & Hamida MB. $CoSm(SeO_3)_2Cl$, $CuGd(SeO_3)_2Cl$, $MnSm(SeO_3)_2Cl$, $CuGd_2(SeO_3)_4$ und $CuSm_2(SeO_3)_4$: Übergangsmetallhaltige Selenite von Samarium und Gadolinum. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* (2003) **629**: pp. 556-562.

- [229] Wontcheu J & Schleid T. $\text{Li}_3\text{Lu}_5[\text{SeO}_3]_9$: Synthesis and Crystal Structure of a New Lithium Lutetium Oxoselenate(IV). *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* (2004) **630**: pp. 1770-1770.
- [230] Wontcheu J & Schleid T. $\text{Tb}_3\text{O}_2\text{Cl}[\text{SeO}_3]_2$ and $\text{Tb}_5\text{O}_4\text{Cl}_3[\text{SeO}_3]_2$: Oxide Chloride Oxoselenates(IV) of Trivalent Terbium with "Lone-Pair" Channel or Layer Structures. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* (2005) **631**: pp. 309-315.
- [231] Wontcheu J & Schleid T. $\text{Yb}_4\text{O}_3\text{Cl}_2[\text{SeO}_3]_2$: A New Layered Ytterbium(III) Oxochloride Oxoselenate(IV). *Zeitschrift für Kristallographie, Suppl.* (2004) **21**: p. 188.
- [232] Zitzer S, Schleifenbaum F & Schleid T. Synthesis, crystal structure and spectroscopic properties of $\text{Y}_3\text{O}_2\text{Cl}[\text{SeO}_3]_2$: Eu^{3+} . *Zeitschrift für Kristallographie Crystalline Materials* (2011) **226**: pp. 651-656.
- [233] Lipp C & Schleid T. Ein neues Selten-Erd-Metall(III)-Fluorid-Oxoselenat(IV): $\text{YF}[\text{SeO}_3]$. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* (2008) **634**: pp. 657-661.
- [234] Lipp C & Schleid T. Die Selten-Erd-Metall(III)-Fluorid-Oxoselenate(IV) $\text{MF}[\text{SeO}_3]$ (M = Y, Ho–Lu) im $\text{YF}[\text{SeO}_3]$ -Typ/ The Rare-Earth Metal(III) Fluoride Oxoselenates(IV) $\text{MF}[\text{SeO}_3]$ (M = Y, Ho–Lu) with $\text{YF}[\text{SeO}_3]$ -type Structure. *Zeitschrift für Naturforschung B* (2009) **64b**: pp. 375-382.
- [235] Hu S & Johnsson M. Synthesis and crystal structure of two synthetic oxofluoride framework compounds - $\text{Co}_2\text{TeO}_3\text{F}_2$ and $\text{Co}_2\text{SeO}_3\text{F}_2$. *Dalton Transactions* (2012) **41**: pp. 12786-12789.
- [236] Johnston MG & Harrison WTA. Cobalt hydrogen selenite chloride dihydrate, $\text{Co}(\text{HSeO}_3)\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Acta Crystallographica Section E* (2003) **59**: p. i62-i64.
- [237] Johnston MG & Harrison WTA. Syntheses and Structures of Two Selenite Chloride Hydrates: $\text{Co}(\text{HSeO}_3)\text{Cl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Cu}(\text{HSeO}_3)\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* (2000) **626**: pp. 2487-2490.
- [238] Kim YH, Lee DW & Ok KM. α - ScVSe_2O_8 , β - ScVSe_2O_8 , and ScVTe_2O_8 : New Quaternary Mixed Metal Oxides Composed of Only Second-Order Jahn–Teller Distortive Cations. *Inorganic Chemistry* (2013) **52**: pp. 11450-11456.

- [239] Kim YH, Lee DW & Ok KM. Noncentrosymmetric YVSe₂O₈ and Centrosymmetric YVTe₂O₈: Macroscopic Centricities Influenced by the Size of Lone Pair Cation Linkers. *Inorganic Chemistry* (2014) **53**: pp. 1250-1256.
- [240] Eaton T, Lin J, Cross JN, Stritzinger JT & Albrecht-Schmitt TE. Th(VO₃)₂(SeO₃) and Ln(VO₃)₂(IO₃) (Ln = Ce, Pr, Nd, Sm, and Eu): unusual cases of aliovalent substitution. *Chemical Communications* (2014) **50**: pp. 3668-3670.
- [241] Lafront A & Trombe J. 'Layered hydrogenselenite' I. Synthesis, structure redetermination of [Cu(HSeO₃)₂(H₂O)₂] and determination of [Cu(HSeO₃)₂(NO₃)₂]₂·2NH₄⁺·NH₄NO₃. Structural relationships of these complexes with [Cu(HSeO₃)₂]. *Inorganica Chimica Acta* (1995) **234**: pp. 19-25.
- [242] Lafront A, Trombe J & Bonvoisin J. 'Layered hydrogenselenites' II. Synthesis, structure studies and magnetic properties of a novel series of bimetallic hydrogenselenites: [Cu(HSeO₃)₂MCl₂(H₂O)₄], M(II) = Mn, Co, Ni, Cu, Zn. *Inorganica Chimica Acta* (1995) **238**: pp. 15-22.
- [243] Trombe J, Lafront A & Bonvoisin J. Synthesis, structure and magnetic measurement of a new layered copper hydrogenselenite: [Cu(HSeO₃)₂](NH₄)Cl. *Inorganica Chimica Acta* (1997) **262**: pp. 47-51.
- [244] Kovrugin VM, Krivovichev SV, Mentré O & Colmont M. [NaCl][Cu(HSeO₃)₂], NaCl-intercalated Cu(HSeO₃)₂: synthesis, crystal structure and comparison with related compounds.. *Zeitschrift für Kristallographie* (2015) **230**: pp. 573-577.
- [245] Kovrugin VM, Siidra OI, Colmont M, Mentré O & Krivovichev SV. Emulating exhalative chemistry: synthesis and structural characterization of ilinskite, Na[Cu₅O₂](SeO₃)₂Cl₃, and its K-analogue. *Mineralogy and Petrology* (2015) **109**: pp. 421-430.
- [246] Kovrugin VM, Colmont M, Siidra OI, Mentré O, Al-Shuray A, Gurzhiy VV & Krivovichev SV. Oxocentered Cu(II) lead selenite honeycomb lattices hosting Cu(I)Cl₂ groups obtained by chemical vapor transport reactions. *Chemical Communications* (2015) **51**: pp. 9563-9566.

- [247] Bang S & Ok KM. Structure-Directing Effect of Alkali Metal Cations in New Molybdenum Selenites, $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{SeO}_3)_2$, $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{SeO}_3)_2$, and $\text{Rb}_2\text{Mo}_3\text{O}_7(\text{SeO}_3)_3$. *Inorganic Chemistry* (2015) **54**: pp. 8832-8839.
- [248] Cao X, Hu C, Kong F & Mao J. $\text{Cs}(\text{TaO}_2)_3(\text{SeO}_3)_2$ and $\text{Cs}(\text{TiOF})_3(\text{SeO}_3)_2$: Structural and Second Harmonic Generation Changes Induced by the Different d0-TM Coordination Octahedra. *Inorganic Chemistry* (2015) **54**: pp. 3875-3882.
- [249] Berdonosov PS, Janson O, Olenov AV, Krivovichev SV, Rosner H, Dolgikh VA & Tsirlin AA. Crystal structures and variable magnetism of $\text{PbCu}_2(\text{XO}_3)_2\text{Cl}_2$ with X = Se, Te. *Dalton Transactions* (2013) **42**: pp. 9547-9554.
- [250] Zhang S, Hu C, Li P, Jiang H & Mao J. Syntheses, crystal structures and properties of new lead(II) or bismuth(III) selenites and tellurite. *Dalton Transactions* (2012) **41**: pp. 9532-9542.
- [251] Kovrugin VM, Colmont M, Terryn C, Colis S, Siidra OI, Krivovichev SV & Mentré O. pH Controlled Pathway and Systematic Hydrothermal Phase Diagram for Elaboration of Synthetic Lead Nickel Selenites. *Inorganic Chemistry* (2015) **54**: pp. 2425-2434.
- [252] Cao X, Kong F, Hu C, Xu X & Mao J. $\text{Pb}_4\text{V}_6\text{O}_{16}(\text{SeO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})$, $\text{Pb}_2\text{VO}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}$, and $\text{PbVO}_2(\text{SeO}_3)\text{F}$: New Lead(II)-Vanadium(V) Mixed-Metal Selenites Featuring Novel Anionic Skeletons. *Inorganic Chemistry* (2014) **53**: pp. 8816-8824.
- [253] Dewan JC & Edwards AJ. Fluoride crystal structures. Part 27. Seleninyl difluoride at -35°C . *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* (1976) : pp. 2433-2435.
- [254] Christe K, Dixon D, Haiges R, Hopfinger M, Jackson V, Klapoetke T, Krumm B & Scherr M. Selenium(IV) fluoride and oxofluoride anions. *Journal of Fluorine Chemistry* (2010) **131**: pp. 791-799.
- [255] Alcock NW & Sawyer JF. Secondary bonding. Part 6. Distorted octahedral geometry in seleninyl dichloride-dioxan(1/1) and iodylbenzene. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* (1980) **1**: pp. 115-120.
- [256] Lindqvist I & Nahrungbauer G. The crystal structure of $\text{SeOCl}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. *Acta Crystallographica* (1959) **12**: pp. 638-642.
- [257] Hermodss Y. Crystal structure of a 1-1 compound between seleninyldichloride and triphenylphosphine oxide $[\text{SeOCl}_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}]_2$. *Arkiv for Kemi* (1969) **30**: p. 15.

[258] Hermodsson Y. The Crystal Structure of $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}_5\text{SeOCl}_2$. *Acta Chemica Scandinavica* (1967) **21**: pp. 1328-1342.

[259] Agerman M, Andersson L, Lindqvist I & Zackrisson M. Solvates of Arsenic Trichloride, Phosphorus Oxychloride, and Selenium Oxychloride. *Acta Chemica Scandinavica* (1958) **12**: pp. 477-484.

[260] Krebs B, Hucke M, Hein M & Schaffer A. Monomere und dimere Oxotrihalogenoselenate(IV): Darstellung, Struktur und Eigenschaften von $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]\text{SeOCl}_3$ und $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{SeOCl}_3$ / Monomerie and Dimeric Oxotrihalogenoselenates(IV): Preparation, Structure and Properties of $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]\text{SeOCl}_3$ and $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{SeOCl}_3$. *Zeitschrift für Naturforschung B. A Journal of Chemical Sciences* (1983) **38**: pp. 20-29.

[261] Krebs B, Schaffer A & Hucke M. Oxotrihalogenoselenate(IV): Darstellung, Struktur und Eigenschaften von $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{SeOCl}_3$, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{SeOBr}_3$ und $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{SeOBr}_3$. *Zeitschrift für Naturforschung B. A Journal of Chemical Sciences* (1982) **37**: pp. 1410-1417.

[262] James M, Knop O & Cameron T. Crystal structures of $(n\text{-Pr}_4\text{N})_2\text{SnCl}_6$, $(n\text{-Pr}_4\text{N})[\text{TeCl}_4(\text{OH})]$, $(n\text{-Pr}_4\text{N})_2[\text{Te}_2\text{Cl}_{10}]$ (nominal), and $(n\text{-Pr}_4\text{N})_2[\text{Se}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$, with observations on Z2L102n- and Z2L82- dimers in general. *Canadian Journal of Chemistry* (1992) **70**: pp. 1795-1821.

[263] Cordes AW. Crystal structure of 8-hydroxyquinolinium trichlorooxyselenate. *Inorganic Chemistry* (1967) **6**: pp. 1204-1208.

[264] Wang B & Cordes AW. Crystal structure of dipyridinium(II) oxytetrachloroselenate(IV), $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{H}_2\text{O}_2 + \text{SeOCl}_4 \cdot 2$. Highly coordinated selenium compound. *Inorganic Chemistry* (1970) **9**: pp. 1643-1650.

[265] Hasche S, Reich O, Beckmann I & Krebs B. Stabilisierung von Oxohalogeno- und Halogenochalkogen(IV)-Säuren durch Protonenakzeptoren - Darstellung, Struktur und Eigenschaften von $[\text{C}_4\text{H}_{10}\text{NO}]_2[\text{SeOCl}_4]$, $[\text{C}_4\text{H}_{10}\text{NO}]_2[\text{Se}_2\text{Br}_{10}]$ und $[(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{NH}_2)(\text{OH})][\text{Te}_3\text{Cl}_{13}] \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CHCN}$. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* (1997) **623**: pp. 724-734.

[266] Engelbrecht A & Stoll B. Darstellung und eigenschaften des selen-dioxy-difluorides, SeO_2F_2 . *Zeitschrift für anorganische und allgemeine chemie* (1957) **292**: pp. 20-24.

- [267] Hagen K, Cross V & Hedberg K. The molecular structure of selenonyl fluoride, SeO_2F_2 , and sulfuryl fluoride, SO_2F_2 , as determined by gas-phase electron diffraction. *Journal of Molecular Structure* (1978) **44**: pp. 187-193.
- [268] Blake AJ, Bevilacqua D, Cernik M & Zak Z. Low-temperature structures and Raman spectra of crystalline modifications of selenium difluoride dioxide. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* (1995) : pp. 689-693.
- [269] Oberhammer H & Seppelt K. Molecular structures of di- μ -oxy-diselenium octafluoride, $\text{Se}_2\text{O}_2\text{F}_8$, and di- μ -oxy-ditellurium octafluoride, $\text{Te}_2\text{O}_2\text{F}_8$. *Inorganic Chemistry* (1979) **18**: pp. 2226-2229.
- [270] Willert-Porada M, Willner H & Seppelt K. Schwingungsspektren und harmonisches Kraftfeld von SeOF_4 . *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* (1981) **37**: pp. 911-916.
- [271] Baran EJ. Mean amplitudes of vibration and thermodynamic functions of SeOF_4 (short communication). *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly* (1982) **113**: pp. 1133-1137.
- [272] Mitra G & Cady GH. Preparation and Properties of Pentafluoroselenium Hypofluorite (F_5SeOF) and Bis-(pentafluoroselenium) Peroxide ($\text{F}_5\text{SeOOSeF}_5$). *Journal of the American Chemical Society* (1959) **81**: pp. 2646-2648.
- [273] Denney DB, Denney DZ, Hammond PJ & Hsu YF. Preparation and NMR studies of tetraalkoxyselenuranes and tetraalkoxytelluranes. *Journal of the American Chemical Society* (1981) **103**: pp. 2340-2347.
- [274] Paetzold R & Reichenbacher M. Selenium compounds. 55. ortho selenium acid esters. *Zeitschrift für Chemie* (1970) **10**: pp. 307-308.
- [275] Paetzold R & Reichenbacher M. **Compounds containing a selenium-oxygen-carbon moiety**. In *Organic selenium compounds: their chemistry and biology*. Klayman D & Günter W (Eds.). 1973. pp. pp. 305-324.
- [276] Reichenbacher M & Paetzold R. Studies on selenium-compounds. 65. compounds of type $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SeX}$ with $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3, \text{AlCl}_4$. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* (1973) **400**: pp. 176-184.

[277] Betz R, Pfister M, Reichvilser MM & Klüfers P. 1,4,6,9-Tetraoxa-5 λ 4-selena-spiro[4.4]nonane – A Combined Theoretical and Experimental Study. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* (2008) **634**: pp. 1393-1396.

[278] Day RO & Holmes RR. Crystal structures of a tetraoxy spirocyclic selenurane and tellurane. Lone pair effects. *Inorganic Chemistry* (1981) **20**: pp. 3071-3075.

[279] Mehrotra R & Mathur S. Chloride esters of selenous acid + chloride alkoxides of selenium. *Indian Journal of Chemistry* (1967) **5**: p. 375.

[280] Melnikov N & Rokitskaja M. Mechanism of oxidation of organic compounds with selenium dioxide. I. Oxidation of alcohols.. *Russian Journal of General Chemistry (Zhurnal obshchei khimii)* (1937) **7**: pp. 1532-1538.

[281] Kaufmann H & Spannuth D. Studien auf dem fettgebiet. 208. die darstellung hoherer fettaldehyde. *Chemische berichte-recueil* (1958) **91**: pp. 2127-2129.

[282] Hesse G & Majmudar S. Über die einwirkung von Schwefeldioxyd auf Diazoverbindungen. 3. Ester der Schwefligen und Selenigen Saure. *Chemische berichte-recueil* (1960) **93**: pp. 1129-1137.

[283] Simon A & Paetzold R. Untersuchungen an Selen-Sauerstoff-Verbindungen. V. Die Konstitution der Methanolischen und äthanolischen Lösungen von Selendioxyd und seleniger Säure. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine chemie* (1960) **303**: pp. 53-71.

[284] Simon A & Heintz G. Zyklische Ester bifunktioneller anorganischer Säuren. *Naturwissenschaften* (1960) **47**: p. 468.

[285] Dakternieks D, Gable RW & Hoskins BF. The structure of selenium(IV) oxo pinacolate (4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2 λ 4-dioxaselenole 2-oxide). *Acta Crystallographica Section C* (1989) **45**: pp. 206-208.

[286] Arbuzov BA, Yuldasheva LK & Anonimova IV. Dipole moments of cyclic esters of selenous acid. *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science* (1969) **18**: pp. 2549-2551.

[287] Klüfers P & Reichvilser MM. Toward Carbohydrate Derivatives with a Markedly Acidic Centre: Structures and Reactions of Selenium(IV) Diolates. *European Journal of Inorganic Chemistry* (2008) **2008**: pp. 384-396.

- [288] Strecker W & Daniel W. Spektrochemische Untersuchungen an den Estern der selenigen Säure und der Selensäure. *Justus Liebigs Annalen der Chemie* (1928) **462**: pp. 186-194.
- [289] Cook HG, Ilett JD, Saunders BC & Stacey GJ. 608. Esters containing boron and selenium. *Journal of the Chemical Society* (1950) : pp. 3125-3128.
- [290] Carter H & Aubke F. Selenium(IV)-oxyfluorosulphate. *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters* (1969) **5**: pp. 999-1003.
- [291] Kapoor R, Wadhawan P, Kapoor P & Sawyer JF. Preparations, X-ray crystal structures, and spectral studies of seleninyl bis(trifluoromethanesulfonate) and seleninyl bis(acetate). *Canadian Journal of Chemistry* (1988) **66**: pp. 2367-2374.
- [292] Paetzold R. Selenoxidacetat und Selenoxidoxalat. *Zeitschrift für Chemie* (1966) **6**: pp. 72-72.
- [293] Friedrich N & Joachim K. Die Darstellung eines hochaktiven Selendioxyds. *Naturwissenschaften* (1955) **42**: pp. 577-577.
- [294] Michaelis A & Landmann B. Ueber die Constitution der selenigen Säure. *Justus Liebigs Annalen der Chemie* (1887) **241**: pp. 150-160.
- [295] Kaufmann HP & Spannuth DB. Die Synthese langkettiger Fettsäuren II: Geradkettige Alkansäuren. *Chemische Berichte* (1958) **91**: pp. 2127-2129.
- [296] Badesha SS, Monczka P & Smith SD. Chalcogenide esters as reactive intermediates in selenium and tellurium purifications. *Canadian Journal of Chemistry* (1983) **61**: pp. 2199-2202.
- [297] Paetzold R & Aurich K. Untersuchungen an Selen-Sauerstoff-Verbindungen. XXXIX. Komplexe Selenverbindungen des Typs $\text{Me}[\text{SeOX}_3]$. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* (1966) **348**: pp. 94-106.
- [298] Paetzold R & Aurich K. Untersuchungen an Selen-Sauerstoff-Verbindungen. XI. Darstellung und Eigenschaften von Alkalialkylseleniten. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* (1962) **317**: pp. 149-155.

- [299] Paetzold R & Rönsch E. Untersuchungen an Selen-Sauerstoff-Verbindungen. XI. Darstellung und Eigenschaften von Alkali-alkylseleniten. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* (1962) **314**: pp. 91-99.
- [300] Kim HS, Kim YJ, Lee H, Park KY, Lee C & Chin CS. Ionic Liquids Containing Anionic Selenium Species: Applications for the Oxidative Carbonylation of Aniline. *Angewandte Chemie International Edition* (2002) **41**: pp. 4300-4303.
- [301] Seredyuk M, Fritsky IO, Krämer R, Kozłowski H, Haukka M & Gütliche P. New reaction of 1H-pyrazoles with selenium dioxide: one-pot synthesis of bis(1H-pyrazol-4-yl)selenides. *Tetrahedron* (2010) **66**: pp. 8772-8777.
- [302] Paetzold R & Rönsch E. Untersuchungen an Selen-sauerstoff-Verbindungen. XXX. Dialkylamidoderivate der selenigen Säure. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* (1965) **338**: pp. 22-31.
- [303] Paetzold R & Bochmann G. Untersuchungen an Selen-Verbindungen. LI. Die Schwingungsspektren der aliphatischen Selenone R_2SeO_2 und Selenoxide R_2SeO mit $R = CH_3, C_2H_5, n-C_3H_7$ und $n-C_4H_9$. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* (1970) **26**: pp. 391-397.
- [304] Paetzold R & Bochmann G. Untersuchungen an Selen-Verbindungen. XLVI. Aliphatische Selenoxide und Selenone. Aliphatische Selenoxide und Selenone. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* (1968) **360**: pp. 293-299.
- [305] Meyer J & Wagner W. Organische Abkömmlinge der Selensäure. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)* (1922) **55**: pp. 1216-1222.
- [306] Meyer J & Hinke W. Zur Kenntnis der Selensäureester. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* (1932) **204**: pp. 29-32.
- [307] Paetzold R. Untersuchungen an Selen—Sauerstoff-Verbindungen. XVIII. Darstellung und Eigenschaften von Alkali- und Ammoniumalkylselenaten. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* (1963) **323**: pp. 97-107.
- [308] Paetzold R & Amoulong H. Dimethyldiselenat und SeOSe-Schwingungen in Selen (VI)-Verbindungen. *Zeitschrift für Chemie* (1966) **6**: pp. 29-30.
- [309] Bunton CA & Hendy BN. 575. Tracer studies in ester hydrolysis. Part XII. Dimethyl selenate. *Journal of the Chemical Society* (1963) : pp. 3130-3137.

- [310] Dostál K & Zbořilová L. Selenic acid diamide and its N-methyl derivatives. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* (1967) **32**: pp. 2809-2819.
- [311] Kurze R & Paetzold R. Untersuchungen an Selen-Verbindungen. LVII. Über Donator-Akzeptor-Komplexe von Selensäurederivaten. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* (1972) **387**: pp. 361-366.
- [312] Manjare ST, Singh HB & Butcher RJ. Synthesis and Glutathione Peroxidase-like activity of N-heterocyclic carbene derived cationic diselenides. *Tetrahedron* (2012) **68**: pp. 10561-10566.
- [313] Paetzold R, Kurze R & Engelhardt G. Untersuchungen an Selen-Verbindungen. XLIV. Fluoroselensäurealkylester Darstellung, Eigenschaften, Schwingungs- und NMR-Spektren. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* (1967) **353**: pp. 62-71.
- [314] Dostál K & Zbořilová L. Über die Salze der Amidoselensäure. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* (1962) **316**: pp. 335-346.
- [315] Hamilton EE, Fanwick PE & Wilker JJ. Alkylation of Inorganic Oxo Compounds and Insights on Preventing DNA Damage. *Journal of the American Chemical Society* (2006) **128**: pp. 3388-3395.
- [316] Fischer HOL & Taube C. Über Glyoxal. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)* (1926) **59**: pp. 851-856.
- [317] Tyminski IJ & Andersen KK. Glyoxal sulfate. Partial structure determination by dipole moments. *Journal of Heterocyclic Chemistry* (1968) **5**: pp. 289-290.
- [318] Baker W & Field FB. 11. Cyclic esters of sulphuric acid. Part II. The constitution of methylene and glyoxal sulphates, and the reaction of methylene sulphate with tertiary bases. *Journal of the Chemical Society* (1932) : pp. 86-91.
- [319] Hellier DG & Liddy HG. Chemistry of the S=O bond. 10 - Conformational analysis of cyclic sulphates via ¹³C and ¹⁷O NMR spectroscopy. *Magnetic Resonance in Chemistry* (1988) **26**: pp. 671-674.
- [320] Lloyd E & Porter Q. Mass spectrometric studies. XII. Organic sulphates. *Australian Journal of Chemistry* (1977) **30**: pp. 569-578.

- [321] Boer FP, Flynn JJ, Kaiser ET, Zaborsky OR, Tomalia DA, Young AE & Tong YC. The structure and reactivity of cyclic esters. Ethylene sulfate and vinylene sulfate. *Journal of the American Chemical Society* (1968) **90**: pp. 2970-2971.
- [322] Nykel P. Diplomová práce. Přírodovědecká fakulta (Ed.). Masarykova univerzita v Brně, 2003.
- [323] Selvakumar K, Singh H & Butcher R. Aromatic Ring Strain in Arylselenenyl Bromides: Role in Facile Synthesis of Selenenate Esters via Intramolecular Cyclization. *Chemistry - A European Journal* (2010) **16**: pp. 10576-10591.
- [324] Singh VP, Singh HB & Butcher RJ. Synthesis of Cyclic Selenenate/Seleninate Esters Stabilized by ortho-Nitro Coordination: Their Glutathione Peroxidase-Like Activities. *Chemistry - An Asian Journal* (2011) **6**: pp. 1431-1442.
- [325] Zade SS, Singh HB & Butcher RJ. The Isolation and Crystal Structure of a Cyclic Selenenate Ester Derived from Bis(2,6-diformyl-4-tert-butylphenyl)diselenide and its Glutathione Peroxidase-Like Activity. *Angewandte Chemie International Edition* (2004) **43**: pp. 4513-4515.
- [326] Singh VP, Singh HB & Butcher RJ. Synthesis of intramolecularly coordinated cyclic selenenate/thioselenenate esters and their glutathione peroxidase-like activity. *Indian Journal of Chemistry-Section A* (2011) **50**: pp. 1263-1272.
- [327] Fujihara H, Tanaka H & Furukawa N. Se-Demethylation from 8-dimethylamino-1-methylselenylnaphthalene and its Se-oxide: an X-ray structure of a stable selenenic anhydride with a 8-dimethylamino-1-naphthyl ligand: peri Se...N interaction. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1* (1995) : pp. 2375-2377.
- [328] Mukherjee AJ, Zade SS, Singh HB & Sunoj RB. Organoselenium Chemistry: Role of Intramolecular Interactions. *Chemical Reviews* (2010) **110**: pp. 4357-4416.
- [329] Sbit M, Dupont L, Dideberg O & Lambert C. Structure de la nitro-7 benzoxasélénole-2,1 one-3. *Acta Crystallographica Section C* (1988) **44**: pp. 340-342.
- [330] Koketsu M, Otsuka T, Swenson D & Ishihara H. The synthesis of 1-thia-6-oxa-6a λ 4-seleno-3-azapentalene and a 3H-1,2,4-dithiazole. *Organic & Biomolecular Chemistry* (2007) **5**: pp. 613-616.

- [331] Allen C, Boeyens JCA, Briggs AG, Denner L, Markwell AJ, Reid DH & Rose BG. Reaction of 3,4-dimethyl-1-oxa-6,6aλ4-diselena-2-azapentalene with tetraphosphorus decasulphide: a new molecular rearrangement. X-Ray crystal structures of 3,4-dimethyl-1-oxa-6,6aλ4-diselena-2-azapentalene, 2,4-dimethyl-1-thia-6,6aλ4-diselena-3-azapentalene, and 2,4-dimethyl-1,6-dithia-6aλ4-selena-3-azapentalene. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* (1987) **13**: pp. 967-968.
- [332] Linden A, Zhou Y & Heimgartner H. Intra- and inter-molecular Se...X (X = Se, O) inter-actions in selenium-containing heterocycles: 3-benzoyl-imino-5-(morpholin-4-yl)-1,2,4-diselen-azole. *Acta Crystallographica Section C* (2014) **70**: pp. 482-487.
- [333] Busetti V, Valle G & Bardi R. 2,5-Dimethyl-1,2-diselenolo[1,5-b][1,2]oxaselenole. *Acta Crystallographica Section B* (1978) **34**: pp. 691-693.
- [334] Arsenyan P, Vasiljeva J, Belyakov S, Liepinsh E & Petrova M. Fused Selenazolinium Salt Derivatives with a Se-N+ Bond: Preparation and Properties. *European Journal of Organic Chemistry* (2015) **2015**: pp. 5842-5855.
- [335] Amundsen FA, Hansen LK & Hordvik A. The Crystal and Molecular Structures of 2,5-Diaza-1,6-dioxa-6a-thiapentalene and its 6a-Selena and 6a-Tellura Analogs. *Acta Chemica Scandinavica* (1982) **36**: pp. 673-681.
- [336] Saiki T, Goto K & Okazaki R. Isolation and X-ray Crystallographic Analysis of a Stable Selenenic Acid. *Angewandte Chemie International Edition* (1997) **36**: pp. 2223-2224.
- [337] Goto K, Nagahama M, Mizushima T, Shimada K, Kawashima T & Okazaki R. The First Direct Oxidative Conversion of a Selenol to a Stable Selenenic Acid: Experimental Demonstration of Three Processes Included in the Catalytic Cycle of Glutathione Peroxidase. *Organic Letters* (2001) **3**: pp. 3569-3572.
- [338] Ishii A, Matsubayashi S, Takahashi T & Nakayama J. Preparation of a Selenenic Acid and Isolation of Selenoseleninates. *Journal of Organic Chemistry* (1999) **64**: pp. 1084-1085.
- [339] Nakashima Y, Shimizu T, Hirabayashi K, Kamigata N, Yasui M, Nakazato M & Iwasaki F. Isolation, absolute configuration, and chiral crystallization of optically active selenenic acid. *Tetrahedron Letters* (2004) **45**: pp. 2301-2303.
- [340] Bryden JH & McCullough JD. The crystal structure of benzeneselenenic acid. *Acta Crystallographica* (1954) **7**: pp. 833-838.

- [341] Klapötke TM, Krumm B & Polborn K. Synthesis, Chemistry, and Characterization of Perfluoroaromatic Selenium Derivatives. *European Journal of Inorganic Chemistry* (1999) **1999**: pp. 1359-1366.
- [342] Yu S, Kuhn H, Daniliuc C, Ivanov I, Jones PG & du Mont W. 5-Selenization of salicylic acid derivatives yielded isoform-specific 5-lipoxygenase inhibitors. *Organic & Biomolecular Chemistry* (2010) **8**: pp. 828-834.
- [343] Bryden JH & McCullough JD. The crystal structure of p-chlorobenzeneseleninic acid. *Acta Crystallographica* (1956) **9**: pp. 528-533.
- [344] Singh VP, Poon J, Butcher RJ & Engman L. Pyridoxine-Derived Organoselenium Compounds with Glutathione Peroxidase-Like and Chain-Breaking Antioxidant Activity. *Chemistry - A European Journal* (2014) **20**: pp. 12563-12571.
- [345] Abdo M & Knapp S. Biomimetic Seleninates and Selenonates. *Journal of the American Chemical Society* (2008) **130**: pp. 9234-9235.
- [346] Sørensen HO, Stühr-Hansen N, Henriksen L & Larsen S. Structural characterization of protonated benzeneseleninic acid, the di-hydroxyselenonium ion. *Acta Crystallographica Section B* (2000) **56**: pp. 1029-1034.
- [347] Karle IL & Estlin JA. The crystal structure of 2-aminoethyl seleninic acid · HCl, NH₂CH₂CH₂SeOOH · HCl. *Zeitschrift für Kristallographie* (1969) **129**: pp. 147-152.
- [348] Tripathi SK, Patel U, Roy D, Sunoj RB, Singh HB, Wolmershäuser G & Butcher RJ. o-Hydroxymethylphenylchalcogens: Synthesis, Intramolecular Nonbonded Chalcogen...OH Interactions, and Glutathione Peroxidase-like Activity. *Journal of Organic Chemistry* (2005) **70**: pp. 9237-9247.
- [349] Gould ES & Post B. The Crystal Structure of trans-Ethanediseleninic Anhydride. *Journal of the American Chemical Society* (1956) **78**: pp. 5161-5164.
- [350] Dahlén B. The molecular structure of o-carboxyphenyl methyl sulphoxide and o-carboxyphenyl methyl selenium oxide. *Acta Crystallographica Section B* (1973) **29**: pp. 595-602.
- [351] Procter D & Rayner CM. Selenoxide-sulfonic acid adducts; A new class of stable, selenoxide-based oxidants. *Tetrahedron Letters* (1994) **35**: pp. 1449-1452.

- [352] Filatov AS, Block E & Petrukhina MA. Dimethyl selenoxide. *Acta Crystallographica Section C* (2005) **61**: p. o596-o598.
- [353] Paetzold R & Bochmann G. Untersuchungen an Selen-Verbindungen. L. Donator-Akzeptor-Komplexe von Dimethylselenoxid mit Metallperchloraten. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* (1969) **368**: pp. 202-210.
- [354] Srivastava K, Chakraborty T, Singh HB & Butcher RJ. Intramolecularly coordinated azobenzene selenium derivatives: Effect of strength of the Se...N intramolecular interaction on luminescence. *Dalton Transactions* (2011) **40**: pp. 4489-4496.
- [355] Braverman S, Cherkinsky M, Kalendar Y, Jana R, Sprecher M & Goldberg I. Synthesis of Water-Soluble Vinyl Selenides and Their High Glutathione Peroxidase (GPx)-Like Antioxidant Activity. *Synthesis* (2014) **46**: pp. 119-125.
- [356] Beckmann J & Duthie A. Synthesis and Structure of Bis(para-methoxyphenyl)selenoxide and its Monohydrate. Theoretical Considerations of the Hydration of Diorganoselenium Oxides. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* (2005) **631**: pp. 1849-1855.
- [357] Hayashi S, Wada H, Ueno T & Nakanishi W. Structures of 1-(Arylseleninyl)naphthalenes: O, G, and Y Dependences in 8-G-1-[p-YC₆H₄Se(O)]C₁₀H₆. *Journal of Organic Chemistry* (2006) **71**: pp. 5574-5585.
- [358] Ward AD, Ward VR & Tiekink ERT. Crystal structure of N1-[2-(phenylseleninyl)cyclohexyl]benzamide, C₁₉H₂₁N₂O₂Se. *Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures* (2001) **216**: pp. 555-557.
- [359] Hayashi S, Nakanishi W, Furuta A, Drabowicz J, Sasamori T & Tokitoh N. How does non-covalent Se...Se=O interaction stabilize selenoxides at naphthalene 1,8-positions: structural and theoretical investigations. *New Journal of Chemistry* (2009) **33**: pp. 196-206.
- [360] Iwaoka M, Takahashi T & Tomoda S. Syntheses and structural characterization of water-soluble selenium reagents for the redox control of protein disulfide bonds. *Heteroatom Chemistry* (2001) **12**: pp. 293-299.
- [361] Gockel S, Haas A, Probst V, Boese R & Müller I. Contributions to bis(perfluoroalkyl) chalcogenide chemistry: preparation of (Rf)₂SeO [Rf = C₂F₅, (CF₃)₂CF, n-C₄F₉], (Rf')₂TeX₂

[X = F, Cl: Rf' = n-C3F7, (CF3)2CF, n-C4F9; X = Br: Rf' = n-C3F7, n-C4F9], (CF3)2Te(NSO)2 and (C2F5)2Te(OH)NO3. *Journal of Fluorine Chemistry* (2000) **102**: pp. 301-311.

[362] Klapötke TM, Krumm B, Mayer P & Ruscitt OP. Synthesis and Structures of Bis(pentafluorophenyl) Selenoxide / Telluroxide. *Zeitschrift für Naturforschung B* (2002) **57**: pp. 145-150.

[363] Singh VP, Singh HB & Butcher RJ. Photoluminescent selenospirocyclic and selenotetracyclic derivatives by domino reactions of amines and imines. *Chemical Communications* (2011) **47**: pp. 7221-7223.

[364] Singh VP, Singh HB & Butcher RJ. Stable Selenenium Cations: Unusual Reactivity and Excellent Glutathione Peroxidase-Like Activity. *European Journal of Inorganic Chemistry* (2010) **2010**: pp. 637-647.

[365] Horn V & Paetzold R. Studies on selenium-compounds. 52. Compounds of type C6H5SeX3 with X=OCH3, NO3, CH3CO2. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine chemie* (1973) **398**: pp. 173-178.

[366] Back TG, Moussa Z & Parvez M. The Exceptional Glutathione Peroxidase-Like Activity of Di(3-hydroxypropyl) Selenide and the Unexpected Role of a Novel Spirodioxaselenanonane Intermediate in the Catalytic Cycle. *Angewandte Chemie International Edition* (2004) **43**: pp. 1268-1270.

[367] Lamani DS, Bhowmick D & Mugesh G. Substituent Effects on the Stability and Antioxidant Activity of Spirodiazaselenuranes. *Molecules* (2015) **20**: pp. 12959-12978.

[368] Dahlén B. The molecular structure of 3,3'-spirobi(3-selenaphthalide). *Acta Crystallographica Section B* (1974) **30**: pp. 647-651.

[369] Dahlén B & Lindgren B. The Molecular Structure of 4,4'-Spirobi(4-selena-4-butanolide). *Acta Chemica Scandinavica* (1979) **33**: pp. 403-405.

[370] Kawashima T, Ohno F & Okazaki R. Syntheses, structures, and thermolyses of tetracoordinate 1,2-oxaselenetanes. *Journal of the American Chemical Society* (1993) **115**: pp. 10434-10435.

[371] Kano N, Daicho Y, Nakanishi N & Kawashima T. Synthesis, Crystal Structure, and Thermolysis of the First Tetracoordinate 1λ4,2-Selenazetidines: Aziridine Formation

Reaction from a Four-Membered Heterocycle Bearing Highly Coordinate Selenium. *Organic Letters* (2001) **3**: pp. 691-694.

[372] Daicho Y, Kano N, Yukimoto M, Minoura M & Kawashima T. Synthesis, Structure, and Thermolysis of Tetracoordinated 1 λ 4,2-Selenazetidines Bearing Two Chiral Centers at the 3- and 4-Positions. *Heteroatom Chemistry* (2014) **25**: pp. 492-499.

[373] Dikarev EV, Becker RY, Block E, Shan Z, Haltiwanger RC & Petrukhina MA. The First Coordination Complexes of Selenones: A Structural Comparison with Complexes of Sulfones. *Inorganic Chemistry* (2003) **42**: pp. 7098-7105.

[374] Žák Z & Kezňikl L. Crystal structure of diphenylselenon, (C₆H₅)₂SeO₂. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* (1995) **210**: pp. 302-302.

[375] Hoier H, Carrell HL, Glusker JP & Spears CP. Structure of ethyl phenyl selenone. *Acta Crystallographica Section C* (1993) **49**: pp. 520-523.

[376] Ward AD, Ward VR & Tiekink ERT. Crystal structure of 1(vinylselenonyl)benzene, C₆H₅SeO₂CH=CH₂. *Zeitschrift für Kristallographie-New Crystal Structures* (2001) **216**: pp. 553-554.

[377] Bhaumik A, Samanta S & Pathak T. Enantiopure 1,4,5-Trisubstituted 1,2,3-Triazoles from Carbohydrates: Applications of Organoselenium Chemistry. *Journal of Organic Chemistry* (2014) **79**: pp. 6895-6904.

[378] Buděšínský M, Vaněk V, Dračínský M, Pohl R, Poštová-Slavětínská L, Sychrovský V, Pícha J & Císařová I. Determination of the configuration in six-membered saturated heterocycles (N, P, S, Se) and their oxidation products using experimental and calculated NMR chemical shifts. *Tetrahedron* (2014) **70**: pp. 3871-3886.

[379] Gulati S, Bhasin KK, Potapov VA, Arora E & Butcher RJ. 2-(Phenyl-selenon-yl)pyridine. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online* (2013) **69**: p. o1791-o1791.

[380] Greeves N, Lee W & Barkley JV. Synthetic Applications (II) of the Tandem [2,3]-Wittig-Anionic Oxy-Cope Rearrangement: Stereoselective Trisubstituted δ -Lactone and Tetrahydropyran Synthesis. *Tetrahedron Letters* (1997) **38**: pp. 6453-6456.

- [381] Krief A, Dumont W, Denis J, Evrard G & Norberg B. Synthesis of selenones: a comparative study. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* (1985) : pp. 569-570.
- [382] Cooper MA, Ward AD & Tiekink ERT. Crystal structure of ethyl-2-(phenylselenonylmethyl)pyrrolidine-1-carboxylate, C₁₄H₁₉N₀O₄Se. *Zeitschrift für Kristallographie* (1996) **211**: pp. 751-752.
- [383] Zhang T, Cheng L, Hameed S, Liu L, Wang D & Chen Y. Highly enantioselective Michael addition of 2-oxindoles to vinyl selenone in RTILs catalyzed by a Cinchona alkaloid-based thiourea. *Chemical Communications* (2011) **47**: pp. 6644-6646.
- [384] Cooper MA, Ward AD & Tiekink ERT. Crystal structure of 2-(1-phenylselenonyl-1-phenylethoxy)ethanol, C₁₆H₁₈O₄Se. *Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures* (2002) **217**: pp. 345-346.
- [385] Bhabak K & Mugesh G. Synthesis and Structure–Activity Correlation Studies of Secondary- and Tertiary-Amine-Based Glutathione Peroxidase Mimics. *Chemistry - A European Journal* (2009) **15**: pp. 9846-9854.
- [386] Iwaoka M & Tomoda S. A Model Study on the Effect of an Amino Group on the Antioxidant Activity of Glutathione Peroxidase. *Journal of the American Chemical Society* (1994) **116**: pp. 2557-2561.
- [387] Boese R, Haas A, Herkt S & Pryka M. Perfluororganochalkogensäuren in hohen Oxidationsstufen. *Chemische Berichte* (1995) **128**: pp. 423-428.
- [388] You Z, Mockel R, Bergunde J & Dehnen S. Organotin–Oxido Cluster-Based Multiferrocenyl Complexes Obtained by Hydrolysis of Ferrocenyl-Functionalized Organotin Chlorides. *Chemistry - A European Journal* (2014) **20**: pp. 13491-13496.
- [389] Žák Z, Marek J & Keznikl L. Crystal Structures of Benzene-selenonylamides C₆H₅SeO₂NXY, X, Y = H, CH₃, at 120 K. Twinned structure of C₆H₅SeO₂NH₂. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* (1996) **622**: pp. 1101-1105.
- [390] Žák Z & Keznikl L. Crystal structure of ammonium benzeneselenonate: ammonium imidobis(benzeneselenonate), 2:1, 2 NH₄SeO₃C₆H₅· NH₄N(SeO₂C₆H₅)₂ at 120 K. *Zeitschrift für Kristallographie* (1996) **211**: pp. 544-546.

- [391] Drabowicz J, Luczak J, Mikolajczyk M, Yamamoto Y, Matsukawa S & Akiba K. First optically active selenurane oxide: Resolution of C₂-symmetric 3,3,3',3'-tetramethyl-1,1'-spirobi [3h,2,1]-benzoxaselenole oxide. *Chirality* (2004) **16**: pp. 598-601.
- [392] Wilkinson G. Comprehensive Coordination Chemistry. The Synthesis, Reactions, Properties and Applications of Coordination Compounds. Wilkinson G, Gillard RD & McCleverty JA (Eds.). Pergamon, Elsevier Science, 1987.
- [393] Jensen K & Jørgensen C. **Selenium and tellurium as central atoms**. In *Organic selenium compounds: their chemistry and biology*. Klayman D & Günter W (Eds.). 1973. pp. pp. 1018-1019.
- [394] Рябчиков ДИ & Назаренко ИИ. Новое в химии комплексных соединений селена и теллура . *Успехи химии* (1964) **33**: pp. 108-123.
- [395] Foss O. The Interrelationship between Monoseleno Polythionates. *Acta Chemica Scandinavica* (1949) **3**: pp. 435-444.
- [396] Foss O. Displacement Equilibria and Catalysis on Thiosulphates, Xanthates and Dithiocarbamates of Divalent Sulphur, Selenium and Tellurium. *Acta Chemica Scandinavica* (1949) **3**: pp. 1385-1399.
- [397] Husebye S. Preparative and X-Ray Crystallographic Data on Some Divalent Tellurium and Selenium Dithiophosphates and Dithiophosphinates. *Acta Chemica Scandinavica* (1965) **19**: pp. 1045-1050.
- [398] Starý J & Růžička J. Metal chelate exchange in the organic phase-II Extraction and exchange constants of dithizonates and diethyldithiocarbamates. *Talanta* (1968) **15**: pp. 505-514.
- [399] Ramakrishna RS & Irving HMNH. The non-existence of selenium dithiozonate. *Journal of the Chemical Society D: Chemical Communications* (1969) **23**: pp. 1356-1356.
- [400] Ramakrishna RS & Irving HMNH. Studies with dithizone Part XX. On the non-existence of selenium dithiozonate. *Analytica Chimica Acta* (1970) **49**: pp. 9-17.
- [401] Stary J & Marek J. The existence of selenium dithiozonate. *Journal of the Chemical Society D: Chemical Communications* (1970) **9**: p. 519a-519a.

- [402] Irving HMNH. Selenium dithizonate. *Journal of the Chemical Society D: Chemical Communications* (1970) **9**: p. 519b-519b.
- [403] Starý J, Marek J, Kratzer K & Šebesta F. The extraction of selenium(IV) with dithizone. *Analytica Chimica Acta* (1971) **57**: pp. 393-398.
- [404] Cordes AW & Hughes TV. On the Nature of $\text{SeCl}_4 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. *Inorganic Chemistry* (1964) **3**: pp. 1640-1641.
- [405] Katsaros N & George JW. Tetramethylthiourea and pyridine complexes of selenium(IV) and tellurium(IV) halides. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* (1969) **31**: pp. 3503-3508.
- [406] Beattie IR, Milne M, Webster M, Blayden HE, Jones PJ, Killean RCG & Lawrence JL. Structure of the 1:2 adducts of tellurium-, selenium-, and tin-(IV) tetrachlorides and tin(IV) tetrabromide with pyridine. *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical* (1969) **0**: pp. 482-485.
- [407] Fritz S, Lentz D & Szwak M. Synthesis and Structure Determination of Selenium(IV) Cyanides. *European Journal of Inorganic Chemistry* (2008) **2008**: pp. 4683-4686.
- [408] Jensen K & Jørgensen C. **Coordination compounds with organic selenium- and tellurium-containing ligands.** In *Organic selenium compounds: their chemistry and biology*. Klayman D & Günter W (Eds.). 1973. pp. pp. 1017-1048.
- [409] Jørgensen CK. Differences between the four halide ligands, and discussion remarks on trigonal-bipyramidal complexes, on oxidation states, and on diagonal elements of one-electron energy. *Coordination Chemistry Reviews* (1966) **1**: pp. 164-178.
- [410] Murray SG & Hartley FR. Coordination chemistry of thioethers, selenoethers, and telluroethers in transition-metal complexes. *Chemical Reviews* (1981) **81**: pp. 365-414.
- [411] Paetzold R & Vordank P. Untersuchungen an Selen—Sauerstoff-Verbindungen. XXXVIII. Donator-Akzeptor-Komplexe von Diphenylselenoxid mit Metallchloriden. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* (1966) **347**: pp. 294-303.
- [412] Jensen KA & Krishnan V. Organic Selenium Compounds. III. Dimethyl Selenoxide Complexes of Transition Elements.. *Acta Chemica Scandinavica* (1967) **21**: pp. 1988-1991.

- [413] Paetzold R & Bochmann G. Dimethylselenoxidkomplexe. *Zeitschrift für Chemie* (1968) **8**: pp. 308-309.
- [414] Tanaka T & Kamitani T. Dimethylselenoxide complexes of tin(IV): Far infrared spectra and stereochemistry. *Inorganica Chimica Acta* (1968) **2**: pp. 175-178.
- [415] Paetzold R & Bochmann G. Untersuchungen an Selenverbindungen. LVI. Dimethylselenoxidkomplexe von 4f-Metallperchloraten. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* (1971) **385**: pp. 256-260.
- [416] Seppelt K. Stabilization of Unusual Oxidation and Coordination States by the Ligands OSF₅, OSeF₅, and OTeF₅. *Angewandte Chemie* (1982) **21**: pp. 877-888.
- [417] Templeton LK, Templeton DH, Seppelt K & Bartlett N. Crystal and molecular structure of xenon bis(oxopentafluoroselenate(VI)), Xe(OSeF₅)₂. *Inorganic Chemistry* (1976) **15**: pp. 2718-2720.
- [418] Fir BA, Mercier HP, Sanders JC, Dixon DA & Schrobilgen GJ. Structural and theoretical studies of Xe(OChF₅)₂ and [XeOChF₅][AsF₆] (Ch = Se, Te). *Journal of Fluorine Chemistry* (2001) **110**: pp. 89-107.
- [419] Villars P, Cenzual K, Daams J, Gladyshevskii R, Shcherban O, Dubensky V, Kuprysyuk V & Savysyuk I. **Structure Types. Part 8: Space Groups (156) P3m1 -- (148) R-3**. In . Villars, P. and Cenzual, K. (Ed.). 2010. pp. pp. 797-797.
- [420] Crossman MC, Hope EG & Wootton LJ. Reactions of [M₂(CO)₁₀] (M[space]=[space]Mn or Re) with xenon bis[pentafluorooxo-tellurate(VI) and -selenate(VI)]. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* (1998) **11**: pp. 1813-1818.
- [421] Seppelt K. Halogenderivate der Pentafluorooorthoselensäure. *Chemische Berichte* (1973) **106**: pp. 157-164.
- [422] Seppelt K. Neue -OSeF₅- und -OTeF₅-Verbindungen. *Chemische Berichte* (1977) **110**: pp. 1470-1476.
- [423] Damerius R, Lentz D, Huppmann P & Seppelt K. Ligand properties of the -OSeF₅ and -OTeF₅ groups in pseudo-trigonal-bipyramidal molecules. *Journal of Fluorine Chemistry* (1985) **29**: p. 33-.

- [424] Serezhkina LB, Peresyphkina EV, Virovets AV, Grechishnikova EV & Savchenkov AV. Structure and some properties of $[UO_2(SeO_4)(C_5H_{12}N_2O)_2(H_2O)]$. *Russian Journal of Inorganic Chemistry* (2011) **56**: pp. 1739-1746.
- [425] Ling J, Sigmon GE & Burns PC. Syntheses, structures, characterizations and charge-density matching of novel amino-templated uranyl selenates. *Journal of Solid State Chemistry* (2009) **182**: pp. 402-408.
- [426] Plocek J, Havlíček D, Němec I, Císařová I & Mička Z. The crystal structure, vibrational spectra, and thermal behavior of dilithium piperazinium(2+) selenate tetrahydrate and dilithium N,N-dimethylpiperazinium(2+) selenate tetrahydrate. *Journal of Solid State Chemistry* (2003) **170**: pp. 308-319.
- [427] Krupková R, Fábry J, Císařová I & Vaněk P. (Tetra-oxidoselenato- κO)tris-(thio-urea- κS)zinc(II). *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online* (2008) **64**: p. m342-m343.
- [428] Kita M, Tamai H, Ueta F, Fuyuhiko A, Yamanari K, Nakajima K, Kojima M, Murata K & Yamashita S. Synthesis and crystal structures of cobalt(III) complexes containing pyridine-2-selenolato and its oxidation products. *Inorganica Chimica Acta* (2001) **314**: pp. 139-146.
- [429] Machado A & Burrow RA. Layered triaqua-(phenyl-selenona-to)lithium(I). *Acta Crystallographica Section E* (2006) **62**: p. m411-m413.
- [430] Weber R. Verbindungen des Selenacichlorids mit Chlormetallen. *Journal für Praktische Chemie* (1865) **95**: pp. 145-148.
- [431] Sheldon JC & Tyree SY. The Donor Properties of $POCl_3$, $SeOCl_2$, CH_3COCl , $SOCl_2$ and $VOCl_3$. *Journal of the American Chemical Society* (1959) **81**: pp. 2290-2296.
- [432] Hermodsson Y. The crystal structure of $SnCl_4 \cdot 2SeOCl_2$. *Acta Crystallographica* (1960) **13**: pp. 656-659.
- [433] Hermodsson Y. The Crystal Structure of $SbCl_5 \cdot SeOCl_2$. *Acta Chemica Scandinavica* (1967) **21**: pp. 1313-1327.
- [434] Calderazzo F, D'Attoma M, Marchetti F & Pampaloni G. Reactivity of $SeOCl_2$ with titanium and zirconium tetrachlorides. The unexpected formation of a μ -oxo-bridged titanium(IV) derivative. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* (2000) : pp. 2497-2498.

- [435] Calderazzo F, D'Attoma M, Pampaloni G & Troyanov SI. Reactions of Chalcogen Oxide Chlorides EOCl_2 (E=S, Se) with Group 5 Metal Chlorides. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* (2001) **627**: pp. 180-185.
- [436] Wang L, Li W, Wu L, Dong X, Hu H & Xue G. A new polyanion with Dawson-like constitution: $[\text{H}_2\text{SeW}_18\text{O}_{60}]^{6-}$. *Inorganic Chemistry Communications* (2013) **35**: pp. 122-125.
- [437] Chen W, Qin C, Wang X, Li Y, Zang H, Jiao Y, Huang P, Shao K, Su Z & Wang E. Assembly of Fe-substituted Dawson-type nanoscale selenotungstate clusters with photocatalytic H_2 evolution activity. *Chemical Communications* (2014) **50**: pp. 13265-13267.
- [438] Busche C, Vila-Nadal L, Yan J, Miras HN, Long D, Georgiev VP, Asenov A, Pedersen RH, Gadegaard N, Mirza MM, Paul DJ, Poblet JM & Cronin L. Design and fabrication of memory devices based on nanoscale polyoxometalate clusters. *Nature* (2014) **515**: pp. 545-549.
- [439] Chen W, Yan L, Wu C, Wang X, Shao K, Su Z & Wang E. Assembly of Keggin-/Dawson-type Polyoxotungstate Clusters with Different Metal Units and SeO_3^{2-} Heteroanion Templates. *Crystal Growth & Design* (2014) **14**: pp. 5099-5110.
- [440] Kortz U, Savelieff MG, Ghali FYA, Khalil LM, Maalouf SA & Sinno DI. Heteropolymolybdates of AsIII, SbIII, BiIII, SeIV, and TeIV Functionalized by Amino Acids. *Angewandte Chemie International Edition* (2002) **41**: pp. 4070-4073.
- [441] Yang D, Li S, Ma P, Wang J & Niu J. Controlled Assembly of Inorganic-Organic Frameworks Based on $[\text{SeMo}_6\text{O}_{21}]^{4-}$ Polyanion. *Inorganic Chemistry* (2013) **52**: pp. 14034-14039.
- [442] Feng M & Mao J. Three New Organically Templated Polyoxomolybdates with Capping Selenite Anions. *European Journal of Inorganic Chemistry* (2004) **2004**: pp. 3712-3717.
- [443] Nagazi I & Haddad A. Organic-Inorganic Hybrid Material Based on Strandberg-Type Polyanion $[\text{Se}_2\text{Mo}_5\text{O}_{21}]^{4-}$ and 2-Aminopyridine Ions. *Journal of Cluster Science* (2013) **24**: pp. 145-155.

- [444] Lian Z, Huang C, Zhang H, Huang X & Yang H. Hydrothermal Synthesis, Crystal Structure and Spectroscopic Analysis of $(\text{H}_2\text{en})_2[\text{Se}_2\text{Mo}_5\text{O}_{21}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Chinese Journal of Structural Chemistry* (2004) **23**: pp. 705-711.
- [445] Yu R, Lu S, Chen J, Lu C & Huang Z. Synthesis and Crystal Structure of Two Novel Organic-inorganic Hybrid Compounds with Copper-phenanthroline Subunits and Heteropolyoxomolybdates of P, Se as Building Blocks. *Acta Chimica Sinica (Huaxue Xuebao(Chin.))* (2006) **64**: pp. 983-988.
- [446] Nagazi I & Haddad A. Synthesis, Crystal Structure and Physicochemical Properties of a Cytosine Selenomolybdate Based on Strandberg-Type $[\text{Se}_2\text{Mo}_5\text{O}_{21}]^{4-}$ Polyanion. *Journal of Cluster Science* (2014) **25**: pp. 627-638.
- [447] Chakov NE, Wernsdorfer W, Abboud KA & Christou G. Mixed-Valence MnIIIMnIV Clusters $[\text{Mn}_7\text{O}_8(\text{O}_2\text{SePh})_8(\text{O}_2\text{CMe})(\text{H}_2\text{O})]$ and $[\text{Mn}_7\text{O}_8(\text{O}_2\text{SePh})_9(\text{H}_2\text{O})]$: Single-Chain Magnets Exhibiting Quantum Tunneling of Magnetization. *Inorganic Chemistry* (2004) **43**: pp. 5919-5930.
- [448] Shieh M, Ho C, Sheu W & Chen H. Selective Insertion of Oxygen and Selenium into an Electron-Precise Paramagnetic Selenium–Manganese Carbonyl Cluster $[\text{Se}_6\text{Mn}_6(\text{CO})_{18}]^{4-}$. *Journal of the American Chemical Society* (2010) **132**: pp. 4032-4033.
- [449] Barsukova-Stuckart M, Izarova NV, Barrett RA, Wang Z, van Tol J, Kroto HW, Dalal NS, Jiménez-Lozano P, Carbó JJ, Poblet JM, von Gernler MS, Drewello T, de Oliveira P, Keita B & Kortz U. Polyoxopalladates Encapsulating 8-Coordinated Metal Ions, $[\text{MO}_8\text{PdII}12\text{L}_8]^{n-}$ ($\text{M} = \text{Sc}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Lu}^{3+}$; $\text{L} = \text{PhAsO}_3^{2-}, \text{PhPO}_3^{2-}, \text{SeO}_3^{2-}$). *Inorganic Chemistry* (2012) **51**: pp. 13214-13228.
- [450] Chen W, Qin C, Li Y, Zang H, Shao K, Su Z, Wang E & Liu H. Assembly of tetrameric dimethyltin-functionalized selenotungstates: from nanoclusters to one-dimensional chains. *Chemical Communications* (2015) **51**: pp. 2433-2436.
- [451] Wang F, Zhang R, Cheng S, Li Q & Ma C. Self-assembly of organotin(IV) 4-fluorobenzeneseleninato complexes: 1D polymeric chain, helical double-chain polymer and tetranuclear cage. *Journal of Organometallic Chemistry* (2015) **789-790**: pp. 46-52.

- [452] Symes MD, Kitson PJ, Yan J, Richmond CJ, Cooper GJT, Bowman RW, Vilbrandt T & Cronin L. Integrated 3D-printed reactionware for chemical synthesis and analysis. *Nature Chemistry* (2012) **4**: pp. 349-354.
- [453] Zhao Y, Xu K & Song Y. The syntheses, crystal structures, and characterizations of two MnII/III-sandwiching polyoxometalate complexes based on $[\alpha\text{-SeW}_9\text{O}_{33}]^{8-}$ units. *Journal of Coordination Chemistry* (2014) **67**: pp. 1121-1132.
- [454] Cameron JM, Gao J, Vila-Nadal L, Long D & Cronin L. Formation, self-assembly and transformation of a transient selenotungstate building block into clusters, chains and macrocycles. *Chemical Communications* (2014) **50**: pp. 2155-2157.
- [455] Liao J, Chang H, You H, Fang C & Liu CW. Tetrahedral-Shaped Anions as a Template in the Synthesis of High-Nuclearity Silver(I) Dithiophosphate Clusters. *Inorganic Chemistry* (2011) **50**: pp. 2070-2072.
- [456] Wang J, Ma P & Niu J. The first polyoxometalate based on Keggin dodecatungstoselenate framework supported copper(I) coordination group: $[\text{Cu}_2(2,2'\text{-bpy})_4\text{Cl}][\text{Cu}(2,2'\text{-bpy})_2\text{SeW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Inorganic Chemistry Communications* (2006) **9**: pp. 1049-1052.
- [457] Wang W, Xu L, Gao G, An W, Qiu Y & Wang Z. A novel selenium–molybdenum oxide chain inserted with copper (II) complex: Synthesis, structure, and magnetic property. *Inorganic Chemistry Communications* (2006) **9**: pp. 29-33.
- [458] Ugandhar U & Baskar V. Monoorganoantimony(v) phosphonates and phosphoselinates. *Dalton Transactions* (2016) **45**: pp. 6269-6274.
- [459] Kovrugin VM, Colmont M, Siidra OI, Gurzhiy VV, Krivovichev SV & Mentré O. Pathways for synthesis of new selenium-containing oxo-compounds: Chemical vapor transport reactions, hydrothermal techniques and evaporation method. *Journal of Crystal Growth* (2016) : p. In press.
- [460] Ling J. Hydrothermal syntheses, structures, and properties of new iodate and selenite compounds of transition metals, lanthanides, and actinides. Dissertation. Auburn University (Ed.). Auburn, Alabama, 2007.
- [461] Dai Z, Shi Z, Li G, Zhang D, Fu W, Jin H, Xu W & Feng S. Hydrothermal Syntheses, Crystal Structures, and Magnetic Properties of Inorganic-Organic Hybrid Vanadium

Selenites with Zero- to Three-Dimensional Structures: (1,10-Phenanthroline) $2V_2SeO_7$, (2,2'-Bipyridine) $VSeO_4$, (4,4'-Bipyridine) $V_2Se_2O_8$, and (4,4'-Bipyridine) $2V_4Se_3O_{15}\cdot H_2O$. *Inorganic Chemistry* (2003) **42**: pp. 7396-7402.

[462] Dai Z, Chen X, Shi Z, Zhang D, Li G & Feng S. Hydrothermal Syntheses and Crystal Structures of Complex-Linked Three-Dimensional Coordination Vanadium Selenites: $M(4,4'\text{-bipy})(H_2O)V_2Se_2O_{10}$ ($M = Co, Ni$). *Inorganic Chemistry* (2003) **42**: pp. 908-912.

[463] Dai Z, Shi Z, Li G, Chen X, Lu X, Xu Y & Feng S. Hydrothermal syntheses and structures of two novel vanadium selenites, $\{[VO(OH)(H_2O)](SeO_3)\}_4\cdot 2H_2O$ and $(H_3NCH_2CH_2NH_3)[(VO)(SeO_3)_2]$. *Journal of Solid State Chemistry* (2003) **172**: pp. 205-211.

[464] Mistryukov VE & Mikhailov YN. The characteristic properties of the structural function of the selenitogroup in the uranyl complexes with neutral ligands. *Russian Journal of Coordination Chemistry (Koordinationnaya Khimiya)* (1983) **9**: pp. 97-102.

[465] Millange F, Serre C, Cabourdin T, Marrot J & Férey G. Organically templated zinc selenites: MIL-86 or $[H_2N(CH_2)_2NH_2]_2\cdot Zn_4(SeO_3)_4$ and MIL-87 or $[H_3N(CH_2)_3NH_3]_4\cdot Zn_4(SeO_3)_8$. *Solid State Sciences* (2004) **6**: pp. 229-233.

[466] 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 $\{CoSeO_3\}_n$ double helical chains linked via ethylenediamine pillars. *Journal of Coordination Chemistry* (2006) **59**: pp. 395-402.

[467] Feng M, Ye H & Mao J. Syntheses, crystal structures and photoluminescence properties of three novel organically bonded indium selenates or selenites. *Journal of Solid State Chemistry* (2007) **180**: pp. 2471-2477.

[468] Feng M, Li X & Mao J. New Organically Templated Gallium and Indium Selenites or Selenates with One-, Two-, and Three-Dimensional Structures. *Crystal Growth & Design* (2007) **7**: pp. 770-777.

[469] Ritchie LK, McLaughlin AC & Harrison WT. Ethylenediamine manganese(II) selenite, a new hybrid inorganic/organic network containing MnO_5N octahedra and SeO_3 pyramids. *Inorganic Chemistry Communications* (2006) **9**: pp. 785-787.

[470] Pasha I, Choudhury A & Rao C. An organically templated open-framework cadmium selenite. *Solid State Sciences* (2003) **5**: pp. 257-262.

- [471] Feng M, Prosvirin AV, Mao J & Dunbar KR. Syntheses, Structural Studies, and Magnetic Properties of Divalent Cu and Co Selenites with Organic Constituents. *Chemistry - A European Journal* (2006) **12**: pp. 8312-8323.
- [472] Udayakumar D, Dan M & Rao CNR. The First Amine-Templated Layered Metal Selenates. *European Journal of Inorganic Chemistry* (2004) **2004**: pp. 1733-1739.
- [473] Ponomareva VV, Domasevich KV, Komarchuk VV, Sieler J, Krautscheid H & Skopenko VV. Formation of five-connected three-dimensional coordination polymers through the bridging function of the anions. *Russian Journal of Inorganic Chemistry* (2006) **51**: pp. 1355-1362.
- [474] Kovrugin VM, Gurzhiy VV & Krivovichev SV. Structural topology and dimensional reduction in uranyl oxysalts: eight novel phases in the methylamine-(UO₂)(NO₃)₂-H₂SeO₄-H₂O system. *Structural Chemistry* (2012) **23**: pp. 2003-2017.
- [475] Krivovichev SV, Gurzhii VV, Tananaev IG & Myasoedov BF. Topology of inorganic complexes as a function of amine molecular structure in layered uranyl selenates. *Doklady Physical Chemistry* (2006) **409**: pp. 228-232.
- [476] Krivovichev SV, Kahlenberg V, Avdontseva EY, Mersdorf E & Kaindl R. Self-Assembly of Protonated 1,12-Dodecanediamine Molecules and Strongly Undulated Uranyl Selenate Sheets in the Structure of Amine-Templated Uranyl Selenate: (H₃O)₂[C₁₂H₃₀N₂]₃[(UO₂)₄(SeO₄)₈](H₂O)₅. *European Journal of Inorganic Chemistry* (2005) **2005**: pp. 1653-1656.
- [477] Krivovichev SV, Gurzhiy VV, Burns PC, Tananaev IG & Myasoedov BF. Partially ordered organic-inorganic nanocomposites in the system UO₂SeO₄-H₂O-NH₃(CH₂)₉NH₃. *Radiochemistry* (2010) **52**: pp. 7-11.
- [478] Gurzhiy VV, Tyshchenko DV, Krivovichev SV & Tananaev IG. Symmetry reduction in uranium compounds with [(UO₂)₂(TO₄)₃]₂- (T = Se, S, Mo) layers: crystal structures of the new guanidium uranyl selenate and methylammonium uranyl sulfate. *Zeitschrift für Kristallographie* (2014) **229**: pp. 368-377.
- [479] Krivovichev SV, Tananaev IG & Myasoedov BF. Geometric isomerism of layered complexes of uranyl selenates: Synthesis and structure of (H₃O)[C₅H₁₄N]₂[(UO₂)₃(SeO₄)₄(HSeO₄)(H₂O)] and

(H3O)[C5H14N]2[(UO2)3(SeO4)4(HSeO4)(H2O)](H2O). *Radiochemistry* (2006) **48**: pp. 552-560.

[480] Grechishnikova EV, Virovets AV, Peresyphkina EV & Serezhkina LB. Synthesis and structure of [UO2(SeO4)(C2H4N4)2]·0.5H2O. *Russian Journal of Coordination Chemistry* (2006) **32**: pp. 586-589.

[481] Gurzhiy VV, Tyumentseva OS, Krivovichev SV & Tananaev IG. Novel type of molecular connectivity in one-dimensional uranyl compounds: [K@{(18-crown-6)(H2O)}][(UO2)(SeO4)(NO3)], a new potassium uranyl selenate with 18-crown-6 ether. *Inorganic Chemistry Communications* (2014) **45**: pp. 93-96.

[482] Krivovichev SV, Kahlenberg V, Tananaev IG, Kaindl R, Mersdorf E & Myasoedov BF. Highly Porous Uranyl Selenate Nanotubules. *Journal of the American Chemical Society* (2005) **127**: pp. 1072-1073.

[483] Alekseev EV, Krivovichev SV & Depmeier W. A Crown Ether as Template for Microporous and Nanostructured Uranium Compounds. *Angewandte Chemie* (2008) **120**: pp. 559-561.

[484] Tyumentseva OS, Gurzhiy VV, Krivovichev SV, Tananaev IG & Myasoedov BF. First Organic-Inorganic Uranyl Chloroselenate: Synthesis, Crystal Structure and Spectroscopic Characteristics. *Journal of Chemical Crystallography* (2013) **43**: pp. 517-522.

[485] Kovrugin VM, Gurzhiy VV, Krivovichev SV, Tananaev IG & Myasoedov BF. Unprecedented layer topology in the crystal structure of a new organically templated uranyl selenite-selenate. *Mendeleev Communications* (2012) **22**: pp. 11-12.

[486] Feng M & Mao J. Luminescent Organically Templated Lanthanide Oxalate-Selenate Hybrids. *European Journal of Inorganic Chemistry* (2007) **2007**: pp. 5447-5454.

[487] Mugesh G, du Mont W & Sies H. Chemistry of Biologically Important Synthetic Organoselenium Compounds. *Chemical Reviews* (2001) **101**: pp. 2125-2180.

[488] Challenger F & North HE. 20. The production of organo-metalloidal compounds by micro-organisms. Part II. Dimethyl selenide. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* (1934) **1**: pp. 68-71.

- [489] Schwarz K & Foltz CM. Selenium as an integral part of factor 3 against dietary necrotic liver degeneration. *Journal of the American Chemical Society* (1957) **79**: pp. 3292-3293.
- [490] Kvíčala J. Význam selenu, stav a příjem selenu u jednotlivce i populace - způsoby určování, výhody, chyby (Importance of selenium, status, and intake by individuals and populations - methods of detection, advantages, objections). *Diabetologie, metabolismus, endokrinologie, výživa* (2009) **12**: pp. 29-36.
- [491] Francesconi KA & Pannier F. Selenium Metabolites in Urine: A Critical Overview of Past Work and Current Status. *Clinical Chemistry* (2004) **50**: pp. 2240-2253.
- [492] Chasteen TG. Confusion between dimethyl selenenyl sulfide and dimethyl selenone released by bacteria. *Applied Organometallic Chemistry* (1993) **7**: pp. 335-342.
- [493] Rotruck JT, Pope AL, Ganther HE, Swanson AB, Hafeman DG & Hoekstra WG. Selenium: Biochemical Role as a Component of Glutathione Peroxidase. *Science* (1973) **179**: pp. 588-590.
- [494] Reilly C. Selenium in food and health. . Blackie Academic and Professional, London, 1996.
- [495] Robinson MF & Thompson CD. **Selenium in Biology and Medicine**. In . Spallholz JE, Martin JL & Ganther HE (Eds.). 1981. pp. pp. 283-302.
- [496] Diplock AT. Indexes of selenium status in human populations.. *The American Journal of Clinical Nutrition* (1993) **57**: p. 256S-258S.
- [497] Yang G & Zhou R. Further observations on the human maximum safe dietary selenium intake in a seleniferous area of China. *Journal of trace elements and electrolytes in health and disease* (1994) **8**: pp. 159-165.
- [498] Combs GFJ. Status of selenium in prostate cancer prevention. *British Journal of Cancer* (2004) **91**: pp. 195-199.
- [499] **Příloha č. 2 k nařízení vlády č. 361/2007 Sb. se zpracovanými změnami č. 93/2012 Sb., 9/2013 Sb..**
- [500] Ošťádalová I. Biological effects of selenium compounds with a particular attention to the ontogenetic development. *Physiological Research* (2012) **61 (Suppl. 1)**: p. S19-S35.

- [501] Adams J & Pickett TM. **Environmental Chemistry of Selenium**. In *Books in soils, plants, and the environment*. Frankenberger WT & Engberg RA (Eds.). 1998. pp. pp. 479-500.
- [502] Sarathchandra S & Watkinson J. Oxidation of elemental selenium to selenite by *Bacillus megaterium*. *Science* (1981) **211**: pp. 600-601.
- [503] Maiers DT, Wichlacz PL, Thompson DL & Bruhn DF. Selenate reduction by bacteria from a selenium-rich environment. *Applied and Environmental Microbiology* (1988) **54**: pp. 2591-2593.
- [504] Javed S, Sarwar A, Tassawar M & Faisal M. Conversion of selenite to elemental selenium by indigenous bacteria isolated from polluted areas. *Chemical Speciation & Bioavailability* (2015) **27**: pp. 162-168.
- [505] Hageman SP, van der Weijden RD, Weijma J & Buisman CJ. Microbiological selenate to selenite conversion for selenium removal. *Water Research* (2013) **47**: pp. 2118-2128.
- [506] Neuhierl B & Böck A. On the Mechanism of Selenium Tolerance in Selenium-Accumulating Plants. *European Journal of Biochemistry* (1996) **239**: pp. 235-238.
- [507] Shrift A & Virupaksha T. Seleno-amino acids in selenium-accumulating plants. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects* (1965) **100**: pp. 65-75.
- [508] Freeman JL, Marcus MA, Fakra SC, Devonshire J, McGrath SP, Quinn CF & Pilon-Smits EAH. Selenium Hyperaccumulator Plants *Stanleya pinnata* and *Astragalus bisulcatus* Are Colonized by Se-Resistant, Se-Excluding Wasp and Beetle Seed Herbivores. *PLoS ONE* (2012) **7**: p. e50516-.
- [509] Allen JC & Miller W. Transfer of Selenium from Blood to Milk in Goats and Noninterference of Copper with Selenium Metabolism. *Journal of Dairy Science* (1981) **64**: pp. 814-821.
- [510] Enjalbert F, Lebreton P, Salat O & Schelcher F. Effects of pre- or postpartum selenium supplementation on selenium status in beef cows and their calves. *Journal of Animal Science* (1999) **77**: pp. 223-229.
- [511] Eichler Š & Mestek O. Validace stanovení a speciální analýza selenu v moči užitím kapalinové chromatografie a hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plasmatem. *Chemické listy* (2011) **105**: pp. 200-206.

- [512] Kobayashi Y, Ogra Y, Ishiwata K, Takayama H, Aimi N & Suzuki KT. Selenosugars are key and urinary metabolites for selenium excretion within the required to low-toxic range. *Proceedings of the National Academy of Sciences* (2002) **99**: pp. 15932-15936.
- [513] Scott ML. **Selenium compounds in nature and medicine**. In *Organic selenium compounds: their chemistry and biology*. Klayman D & Günter W (Eds.). 1973. pp. pp. 629-661.
- [514] Ip C, Birringer M, Block E, Kotrebai M, Tyson JF, Uden PC & Lisk DJ. Chemical Speciation Influences Comparative Activity of Selenium-Enriched Garlic and Yeast in Mammary Cancer Prevention. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* (2000) **48**: pp. 2062-2070.
- [515] Schrauzer GN. Selenium yeast: Composition, quality, analysis, and safety. *Pure and Applied Chemistry* (2006) **78**: pp. 105-109.
- [516] Weekley CM & Harris HH. Which form is that? The importance of selenium speciation and metabolism in the prevention and treatment of disease. *Chemical Society Reviews* (2013) **42**: pp. 8870-8894.
- [517] Ramoutar RR & Brumaghim JL. Antioxidant and Anticancer Properties and Mechanisms of Inorganic Selenium, Oxo-Sulfur, and Oxo-Selenium Compounds. *Cell Biochemistry and Biophysics* (2010) **58**: pp. 1-23.
- [518] Combs GFJ. Biomarkers of Selenium Status. *Nutrients* (2015) **7**: pp. 2209-2236.
- [519] Wastney ME, Combs GF, Canfield WK, Taylor PR, Patterson KY, Hill AD, Moler JE & Patterson BH. A Human Model of Selenium that Integrates Metabolism from Selenite and Selenomethionine. *The Journal of Nutrition* (2011) **141**: pp. 708-717.
- [520] Schrauzer GN. Nutritional Selenium Supplements: Product Types, Quality, and Safety. *Journal of the American College of Nutrition* (2001) **20**: pp. 1-4.
- [521] Ip C, Hayes C, Budnick RM & Ganther HE. Chemical Form of Selenium, Critical Metabolites, and Cancer Prevention. *Cancer Research* (1991) **51**: pp. 595-600.
- [522] Krause RJ, Glocke SC, Sicuri AR, Ripp SL & Elfarra AA. Oxidative Metabolism of Seleno-L-methionine to L-Methionine Selenoxide by Flavin-Containing Monooxygenases. *Chem. Res. Toxicol* (2006) **19**: pp. 1643-1649.

- [523] Schrauzer GN. Selenomethionine: A Review of Its Nutritional Significance, Metabolism and Toxicity. *The Journal of Nutrition* (2000) **130**: pp. 1653-1656.
- [524] Su D, Hohn MJ, Palioura S, Sherrer RL, Yuan J, Söll D & O'Donoghue P. How an obscure archaeal gene inspired the discovery of selenocysteine biosynthesis in humans. *IUBMB Life* (2009) **61**: pp. 35-39.
- [525] Low SC & Berry MJ. Knowing when not to stop: selenocysteine incorporation in eukaryotes. *Trends in Biochemical Sciences* (1996) **21**: pp. 203-208.
- [526] Berry MJ, Tujebajeva RM, Copeland PR, Xu X, Carlson BA, Martin GW, Low SC, Mansell JB, Grundner-Culemann E, Harney JW, Driscoll DM & Hatfield DL. Selenocysteine incorporation directed from the 3'UTR: Characterization of eukaryotic EFsec and mechanistic implications. *BioFactors* (2001) **14**: pp. 17-24.
- [527] Kvičala J & Lapčík O. Případ jedenadvacáté aminokyseliny. *Vesmír* (2002) **81**: pp. 193-195.
- [528] Bösl MR, Takaku K, Oshima M, Nishimura S & Taketo MM. Early embryonic lethality caused by targeted disruption of the mouse selenocysteine tRNA gene (*Trsp*). *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* (1997) **94**: pp. 5531-5534.
- [529] Kryukov GV, Castellano S, Novoselov SV, Lobanov AV, Zehtab O, Guigó R & Gladyshev VN. Characterization of Mammalian Selenoproteomes. *Science* (2003) **300**: pp. 1439-1443.
- [530] Sies H. Biochemistry of Oxidative Stress. *Angewandte Chemie International Edition in English* (1986) **25**: pp. 1058-1071.
- [531] Sies H. Oxidative stress: from basic research to clinical application.. *American Journal of Medicine* (1991) **91 (S3)**: p. S31-S38.
- [532] Stadtman ER, Moskovitz J & Levine RL. Oxidation of methionine residues of proteins: biological consequences. *Antioxid Redox Signal* (2003) **5**: pp. 577-582.
- [533] Beilstein M & Whanger P. Chemical forms of selenium in rat tissues after administration of selenite or selenomethionine. *The Journal of nutrition* (1986) **116**: pp. 1711-1719.

- [534] Assmann A, Briviba K & Sies H. Reduction of Methionine Selenoxide to Selenomethionine by Glutathione. *Archives of Biochemistry and Biophysics* (1998) **349**: pp. 201-203.
- [535] Padmaja S, Squadrito G, Lemercier J, Cueto R & Pryor WA. Rapid oxidation of DL-selenomethionine by peroxyxynitrite. *Free Radical Biology and Medicine* (1996) **21**: pp. 317-322.
- [536] Ali FE, Separovic F, Barrow CJ, Cherny RA, Fraser F, Bush AI, Masters CL & Barnham KJ. Methionine regulates copper/hydrogen peroxide oxidation products of Abeta. *J Pept Sci* (2005) **11**: pp. 353-360.
- [537] Le DT, Liang X, Fomenko DE, Raza AS, Chong C, Carlson BA, Hatfield DL & Gladyshev VN. Analysis of Methionine/Selenomethionine Oxidation and Methionine Sulfoxide Reductase Function Using Methionine-Rich Proteins and Antibodies against Their Oxidized Forms. *Biochemistry* (2008) **47**: pp. 6685-6694.
- [538] Huber R & Criddle R. Comparison of the chemical properties of selenocysteine and selenocystine with their sulfur analogs. *Archives of Biochemistry and Biophysics* (1967) **122**: pp. 164-173.
- [539] Besse D, Siedler F, Diercks T, Kessler H & Moroder L. The Redox Potential of Selenocystine in Unconstrained Cyclic Peptides. *Angewandte Chemie International Edition in English* (1997) **36**: pp. 883-885.
- [540] Stadtman TC. Selenocysteine. *Annual Review of Biochemistry* (1996) **65**: pp. 83-100.
- [541] Nauser T, Dockheer S, Kissner R & Koppenol WH. Catalysis of Electron Transfer by Selenocysteine. *Biochemistry* (2006) **45**: pp. 6038-6043.
- [542] Rahmanto AS & Davies MJ. Selenium-containing amino acids as direct and indirect antioxidants. *IUBMB Life* (2012) **64**: pp. 863-871.
- [543] Steinmann D, Nauser T, Beld J, Tanner M, Günther D, Bounds PL & Koppenol WH. Kinetics of Tyrosyl Radical Reduction by Selenocysteine. *Biochemistry* (2008) **47**: pp. 9602-9607.
- [544] Assmann A, Bonifačić M, Briviba K, Sies H & Asmus K. One-electron reduction of selenomethionine oxide. *Free Radical Research* (2000) **32**: pp. 371-376.

- [545] Huo S, Dong J, Shen S, Ren Y, Song C, Xua J & Shi T. L-Selenomethionine reduces platinum(IV) anticancer model compounds at strikingly faster rates than L-methionine. *Dalton Transactions* (2014) **43**: pp. 15328-15336.
- [546] Suryo Rahmanto A & Davies MJ. Catalytic activity of selenomethionine in removing amino acid, peptide, and protein hydroperoxides. *Free Radical Biology and Medicine* (2011) **51**: pp. 2288-2299.
- [547] Flohe L, Günzler W & Schock H. Glutathione peroxidase: A selenoenzyme. *FEBS Letters* (1973) **32**: pp. 132-134.
- [548] Papp LV, Lu J, Holmgren A & Khanna KK. From Selenium to Selenoproteins: Synthesis, Identity, and Their Role in Human Health. *Antioxidants & Redox Signaling* (2007) **9**: pp. 775-806.
- [549] Mirault M, Tremblay A, Beaudoin N & Tremblay M. Overexpression of seleno-glutathione peroxidase by gene transfer enhances the resistance of T47D human breast cells to clastogenic oxidants. *The Journal of Biological Chemistry* (1991) **266**: pp. 20752-20760.
- [550] Yagi K, Komura S, Kojima H, Sun Q, Nagata N, Ohishi N & Nishikimi M. Expression of Human Phospholipid Hydroperoxide Glutathione Peroxidase Gene for Protection of Host Cells from Lipid Hydroperoxide-Mediated Injury. *Biochemical and Biophysical Research Communications* (1996) **219**: pp. 486-491.
- [551] Maiorino M, Aumann K, Brigelius-Flohé R, Doria D, van den Heuvel J, McCarthy J, Roveri A, Ursini F & Flohé L. Probing the presumed catalytic triad of selenium-containing peroxidases by mutational analysis of phospholipid hydroperoxide glutathione peroxidase (PHGPx). *Biological Chemistry Hoppe-Seyler* (1995) **376**: pp. 651-660.
- [552] Brigelius-Flohé R. Tissue-specific functions of individual glutathione peroxidases. *Free Radical Biology and Medicine* (1999) **27**: pp. 951-965.
- [553] Björnstedt M, Hamberg M, Kumar S, Xue J & Holmgren A. Human Thioredoxin Reductase Directly Reduces Lipid Hydroperoxides by NADPH and Selenocystine Strongly Stimulates the Reaction via Catalytically Generated Selenols. *Journal of Biological Chemistry* (1995) **270**: pp. 11761-11764.

- [554] Rhee SG, Chae HZ & Kim K. Peroxiredoxins: A historical overview and speculative preview of novel mechanisms and emerging concepts in cell signaling. *Free Radical Biology and Medicine* (2005) **38**: pp. 1543-1552.
- [555] Moskovitz J, Singh VK, Requena J, Wilkinson BJ, Jayaswal RK & Stadtman ER. Purification and Characterization of Methionine Sulfoxide Reductases from Mouse and *Staphylococcus aureus* and Their Substrate Stereospecificity. *Biochemical and Biophysical Research Communications* (2002) **290**: pp. 62-65.
- [556] Ottaviano FG, Handy DE & Loscalzo J. Redox Regulation in the Extracellular Environment. *Circulation Journal* (2008) **72**: pp. 1-16.
- [557] Burk RF, Early DS, Hill KE, Palmer IS & Boeglin ME. Plasma selenium in patients with cirrhosis. *Hepatology* (1998) **27**: pp. 794-798.
- [558] Motsenbocker MA & Tappel A. A selenocysteine-containing selenium-transport protein in rat plasma. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects* (1982) **719**: pp. 147-153.
- [559] Burk RF, Hill KE, Awad JA, Morrow JD, Kato T, Cockell KA & Lyons PR. Pathogenesis of diquat-induced liver necrosis in selenium-deficient rats: Assessment of the roles of lipid peroxidation and selenoprotein P. *Hepatology* (1995) **21**: pp. 561-569.
- [560] Saito Y, Sato N, Hirashima M, Takebe G, Nagasawa S & Takahashi K. Domain structure of bi-functional selenoprotein P. *Biochemical Journal* (2004) **381**: pp. 841-846.
- [561] Sies H. Ebselen, a selenoorganic compound as glutathione peroxidase mimic. *Free Radical Biology and Medicine* (1993) **14**: pp. 313-323.
- [562] Masumoto H, Kissner R, Koppenol WH & Sies H. Kinetic study of the reaction of ebselen with peroxyxynitrite. *FEBS Letters* (1996) **398**: pp. 179-182.
- [563] Briviba K, Roussyn I, Sharov VS & Sies H. Attenuation of oxidation and nitration reactions of peroxyxynitrite by selenomethionine, selenocystine and ebselen. *Biochemical Journal* (1996) **319**: pp. 13-15.
- [564] Schewe T. Molecular actions of Ebselen-an antiinflammatory antioxidant. *General Pharmacology: The Vascular System* (1995) **26**: pp. 1153-1169.

- [565] Müller A, Cadenas E, Graf P & Sies H. A novel biologically active seleno-organic compound-1: Glutathione peroxidase-like activity in vitro and antioxidant capacity of PZ 51 (Ebselen). *Biochemical Pharmacology* (1984) **33**: pp. 3235-3239.
- [566] Maiorino M, Roveri A & Ursini F. Antioxidant effect of ebselen (PZ 51): Peroxidase mimetic activity on phospholipid and cholesterol hydroperoxides vs free radical scavenger activity. *Archives of Biochemistry and Biophysics* (1992) **295**: pp. 404-409.
- [567] Arteel GE, Briviba K & Sies H. Protection against peroxynitrite. *FEBS Letters* (1999) **445**: pp. 226-230.
- [568] Balkrishna SJ, Bhakuni BS, Chopra D & Kumar S. Cu-Catalyzed Efficient Synthetic Methodology for Ebselen and Related Se–N Heterocycles. *Organic Letters* (2010) **12**: pp. 5394-5397.
- [569] Prasad PR, Singh HB & Butcher RJ. Synthesis, Structure and Antioxidant Activity of Cyclohexene-Fused Selenuranes and Related Derivatives. *Molecules* (2015) **20**: p. 12670.
- [570] Chan G, Hardej D, Santoro M, Lau-Cam C & Billack B. Evaluation of the antimicrobial activity of ebselen: Role of the yeast plasma membrane H⁺-ATPase. *Journal of Biochemical and Molecular Toxicology* (2007) **21**: pp. 252-264.

12. Přílohy

Příloha I

The Reaction of Selenium Trioxide with Dialkyl Ethers

Richtera, Lukáš – Taraba, Jan – Toužín, Jiří

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie (2003) 629, 716–721.

The Reaction of Selenium Trioxide with Dialkyl Ethers

L. Richtera, J. Taraba, and J. Toužín*

Brno/Czech Republic, Masaryk University, Department of Inorganic Chemistry

Received December 18th, 2002.

Abstract. The donor-acceptor complexes $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_3$ and $(\text{Me}_2\text{O})_2\cdot\text{SeO}_3$ can be obtained as primary products by the reactions of selenium trioxide with dimethyl ether (Me_2O) and diethyl ether (Et_2O). The crystal and molecular structure of both complexes, which are stable below their melting points only, was determined by X-ray structure analysis. Pairs of molecules $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_3$ form dimers due to two weak intermolecular $\text{Se}\cdots\text{O}$ contacts. No intermolecular interactions were observed in $(\text{Me}_2\text{O})_2\cdot\text{SeO}_3$. Tri-

gonal bipyramidal coordination around Se^{VI} atoms in the latter complex is almost undistorted. Conversion of the adducts to dialkylesters of diselenic and selenic acid in the liquid phase was monitored by Raman, ^1H - and ^{77}Se -NMR spectroscopy.

Keywords: Selenium; DA-complex; Selenium trioxide; Crystal structure; Raman spectra; NMR (^{77}Se) spectroscopy

Die Reaktion von Selentrioxid mit Dialkylethern

Inhaltsübersicht. Die Donor-Akzeptor-Komplexe $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_3$ und $(\text{Me}_2\text{O})_2\cdot\text{SeO}_3$ entstehen als Primärprodukte bei der Umsetzung von Selentrioxid mit Diethylether (Et_2O) bzw. Dimethylether (Me_2O). Durch Röntgen-Kristallstrukturanalyse wurden die Strukturen beider Komplexe, die nur unterhalb ihres Schmelzpunktes stabil sind, bestimmt. Paare von $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_3$ bilden Dimere, was auf schwache intermolekulare $\text{Se}\cdots\text{O}$ -Wechselwirkungen zurückzuführen

ist. Im $(\text{Me}_2\text{O})_2\cdot\text{SeO}_3$ dagegen werden keine intermolekularen Wechselwirkungen beobachtet. In letzterer Verbindung ist die trigonal-pyramidale Koordination um das Se^{VI} -Atom nahezu unverzerrt. In flüssiger Phase erfolgt, wie Raman, ^1H - und ^{77}Se -NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen, eine Umwandlung der beiden Addukte in Dialkylester der Selen- bzw. Diselensäure.

1 Introduction

Sulphur trioxide reacts with dialkyl ethers as a Lewis acid to form donor-acceptor complexes $\text{R}_2\text{O}\cdot\text{SO}_3$ with various degree of stability as primary products of this interaction. So far, none of such adducts have been isolated and structurally characterized, most of them quickly rearrange to dialkyl sulfates [1]. Dimethyl sulfate is manufactured in excellent yield and purity on a continuous basis from dimethyl ether and liquid sulphur trioxide, but this procedure is inapplicable to higher dialkyl ethers [2].

In principle, an analogous behavior of selenium trioxide towards dialkyl ethers can be expected. By searching for a suitable solvents for highly reactive selenium trioxide its reaction with diethyl ether was observed. A white solid with melting point 59°C was isolated and concluded to be the adduct $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_3$. This conclusion was based only on the result of acidimetric titration of its hydrolysis product [3]. The study of reactions of selenium trioxide with dialkyl (Me, Et, *n*Pr, *n*Bu) ethers in liquid sulphur dioxide showed that it was possible to obtain $(\text{MeO})_2\text{SeO}_2$ in 95% yield.

The yield of $(\text{EtO})_2\text{SeO}_2$ was only 20%. Esters of higher alcohols could not be prepared by this method since most of selenium was converted to unstable amorphous solids containing Se^{VI} and Se^{IV} in approximately equimolar rate. No structural data for these species are available [4]. The product reported in [3] has probably the same character and thus is not an adduct of selenium trioxide with diethyl ether.

Based on present knowledge of selenium trioxide reactions with dialkyl ethers it is seems obvious that if, the primary donor-acceptor compounds exist at all, are, very likely, thermally unstable. We tried to detect and isolate these compounds at the lowest temperature possible.

2 Results and Discussion

The attempts to use nitromethane or liquid sulphur dioxide as inert solvents for the preparation of selenium trioxide adducts with dialkyl ethers was not successful. Especially in nitromethane it was not possible to avoid the redox reactions leading to the formation of elementary red selenium due to high melting point of the solvent. For the reaction of both dialkyl ethers with selenium trioxide the use of dialkyl ethers in high excess, which serve as solvents at the same time, has appeared optimal. The isolation of suitable single crystals for X-ray analysis was possible due to the fortunate temperature dependence of adducts solubility in the corresponding dialkyl ether. To isolate the adducts at the best yield and to prevent the formation of selenic and

Doc. Dr. Jiří Toužín
Department of Inorganic Chemistry
Masaryk University
Kotlářská 2
CR-611 37 Brno/Czech Republic
e-mail: touzin@chemi.muni.cz

diselenic acid dialkylesters it is very important to dissolve the selenium trioxide at the lowest possible temperature. It was also necessary to cool the reaction mixture immediately after the last selenium trioxide crystals have dissolved. Both adducts can be stored free from the solvent at a temperature below their melting points for a few days.

X-ray Structure Analysis

Pairs of $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{SeO}_3$ molecules form dimers due to weak intermolecular contacts ($\text{Se} \cdots \text{O}$ 3.116 Å), which is depicted on Figure 1. Such situation was also observed for $\text{py} \cdot \text{SeO}_2$ (2.996 Å) [5] and the anion of triselenic acid in $(\text{NO})_2[\text{Se}_3\text{O}_{10}]$ (3.0105 Å) [6]. The coordination around Se^{VI} in $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{SeO}_3$ has an unusual character of a distorted tri-

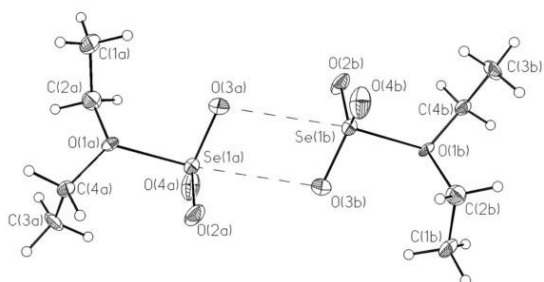


Fig. 1 A perspective view of $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{SeO}_3$ dimer (thermal ellipsoids drawn with 50% probability)

Table 1 Bond lengths/Å and angles/° for $(\text{Me}_2\text{O})_2 \cdot \text{SeO}_3$ and $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{SeO}_3$.

$(\text{Me}_2\text{O})_2 \cdot \text{SeO}_3$			
Se–O(3)	1.581(3)	O(3)–Se–O(4)	119.42(8)
Se–O(4)	1.5885(19)	O(4)–Se–O(4)#1	121.14(17)
Se–O(2)	2.240(3)	O(3)–Se–O(2)	94.32(14)
Se–O(1)	2.272(3)	O(4)–Se–O(2)	88.50(8)
O(1)–C(1)	1.430(3)	O(3)–Se–O(1)	93.67(14)
O(2)–C(2)	1.437(3)	O(4)–Se–O(1)	87.58(8)
		O(2)–Se–O(1)	172.01(9)
		C(1)#1–O(1)–C(1)	112.4(3)
		C(1)–O(1)–Se	117.98(16)
		C(2)#1–O(1)–C(2)	112.2(3)
		C(2)–O(2)–Se	116.64(15)
$\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{SeO}_3$			
Se(1)–O(4)	1.571(4)	O(4)–Se(1)–O(2)	117.4(2)
Se(1)–O(2)	1.580(4)	O(4)–Se(1)–O(3)	117.9(3)
Se(1)–O(3)	1.588(4)	O(2)–Se(1)–O(3)	118.3(2)
Se(1)–O(1)	1.992(4)	O(4)–Se(1)–O(1)	101.83(19)
O(1)–C(4)	1.465(6)	O(2)–Se(1)–O(1)	96.78(19)
O(1)–C(2)	1.473(6)	O(3)–Se(1)–O(1)	96.9(2)
C(1)–C(2)	1.477(7)	C(4)–O(1)–C(2)	115.3(4)
C(3)–C(4)	1.506(7)	C(4)–O(1)–Se(1)	118.9(3)
		C(2)–O(1)–Se(1)	115.5(3)
		O(1)–C(2)–C(1)	110.2(5)
		O(1)–C(4)–C(3)	112.6(5)

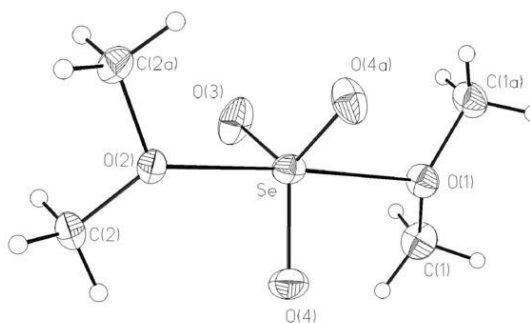


Fig. 2 A perspective view of $(\text{Me}_2\text{O})_2 \cdot \text{SeO}_3$ (thermal ellipsoids drawn with 50% probability)

gonal bipyramide and not for the Se^{VI} more common shape of a distorted tetrahedron or octahedron. The displacement of the selenium atom from the plane of the three terminal oxygen atoms is 0.2336 Å. The length of the DA-bond $\text{Se}=\text{O}$ (1.997 Å) is by about 0.116 Å longer than in $\text{pyO} \cdot \text{SeO}_3$ [7], that was till now the only adduct of selenium trioxide with an organic O-donor studied by X-ray structure analysis. The ethyl groups are oriented on the opposite side of the C–O–C plane, i.e. are in GG-conformation like in $\text{MgBr}_2 \cdot (\text{Et}_2\text{O})_2$ [8]. The alignment of ethyl groups is not symmetric, the angles between $\text{H}_3\text{C}=\text{C}$ bonds and the C–O–C plane are different (121.8 resp. 113.7°).

In the molecule of $(\text{Me}_2\text{O})_2 \cdot \text{SeO}_3$ depicted in Figure 2 the trigonal bipyramidal coordination around Se^{VI} due to presence of two donor molecules, is almost undistorted. The selenium atom is displaced from the three terminal oxygen plane by only about 0.0097 Å. No intermolecular interactions were observed. The two donor-acceptor bonds are nearly of the same length and are considerably longer than the analogical bond in $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{SeO}_3$. The terminal $\text{Se}=\text{O}$ bonds have practically the same length in both donor-acceptor complexes. In the crystals of both compounds the molecules are arranged in layers parallel to the (010) plane with no apparent intermolecular contacts between layers.

Raman spectra

The Raman spectra of solid $(\text{Me}_2\text{O})_2 \cdot \text{SeO}_3$ and $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{SeO}_3$ are shown in Figures 3 and 4 together with the spectra of the corresponding liquid ethers. The lines dominating by their intensities in both spectra belong to symmetric stretching vibrations $\nu_s \text{SeO}_3$ at 881 cm^{-1} resp. 880 cm^{-1} . For all known donor-acceptor compounds of selenium trioxide with organic oxygen donors this band is localized within a narrow interval of 870–882 cm^{-1} . Weak lines at 976 and 982 cm^{-1} for $(\text{Me}_2\text{O})_2 \cdot \text{SeO}_3$, or 971 and 976 cm^{-1} for $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{SeO}_3$ belong to other two stretching vibrations of the SeO_3 group. The stretching vibrations $\nu_s \text{COC}$ and $\nu_{\text{as}} \text{COC}$ lie at 919 and 1098 cm^{-1} [9] for dimethyl ether. For diethyl ether they are usually assigned at 846 and 1120 cm^{-1} ,

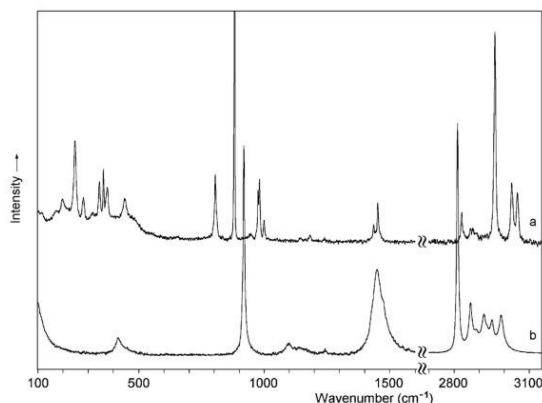


Fig. 3 Raman spectra of solid $(\text{Me}_2\text{O})_2\cdot\text{SeO}_3$ (a) and liquid Me_2O (b)

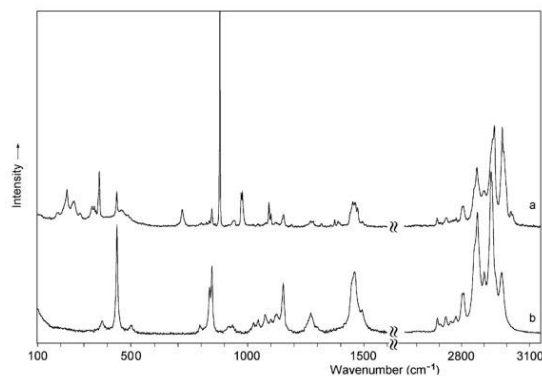


Fig. 4 Raman spectra of solid $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_3$ (a) and liquid Et_2O (b)

although it is known that in this range the molecular vibrations of diethyl ether are not too characteristic [10]. Formation of the donor-acceptor bond results in the strong decrease of the corresponding wavenumbers – e.g., in the spectrum of $\text{MgI}_2\cdot(\text{Et}_2\text{O})_2$ lie $\nu_{\text{s}}\text{COC}$ and $\nu_{\text{as}}\text{COC}$ at 780 and 1040 cm^{-1} [11]. In accordance with composition of the adduct $(\text{Me}_2\text{O})_2\cdot\text{SeO}_3$ for each of that vibrations in spectrum two lines can be expected. Weak lines at 999 and 947 cm^{-1} correspond to $\nu_{\text{as}}\text{COC}$, while stronger lines for $\nu_{\text{s}}\text{COC}$ (805 and 809 cm^{-1}) overlap. Lines of analogical vibrations for $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_3$ lie at 941 and 719 cm^{-1} . The result of stronger DA-interaction in $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_3$ is the decrease of $\nu_{\text{s}}\text{COC}$ with respect to $(\text{Me}_2\text{O})_2\cdot\text{SeO}_3$ by almost 100 cm^{-1} . Donor-acceptor bonds in both complexes are relatively long and therefore weak. Because of this, Raman lines of the corresponding stretching vibrations lie below 400 cm^{-1} , together with deformation vibrations of the SeO_3 group and, therefore, could not be identified.

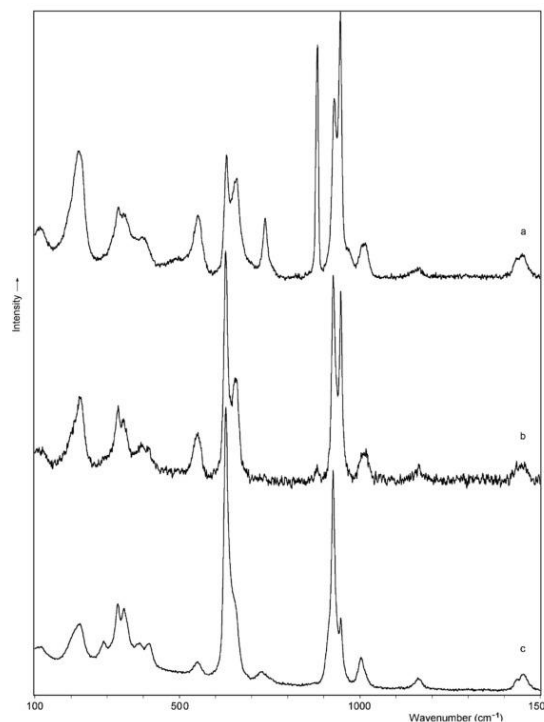


Fig. 5 Monitoring of transformation of $(\text{Me}_2\text{O})_2\cdot\text{SeO}_3$ to dimethylesters diselenic and selenic acid by Raman spectra. (a) 15 min. (b) 16 hours (c) 6 weeks after melt of solid sample

Raman spectra of Me_2O and $(\text{Me}_2\text{O})_2\cdot\text{SeO}_3$ in the range $2800\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ differ markedly. A small shift of lines to higher values and striking changes of intensity occur. This indicates that the donor-acceptor bond formation affect not only the COC bonds but CH bonds in methyl groups, too. The character of the corresponding range in the spectra of liquid diethyl ether and $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_3$ is similar, even though in liquid diethyl ether the equilibrium between TT- and TG-isomers has been assumed [10], and in the solid etherates of MgX_2 as well as in complex $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_3$ the donor molecule of diethyl ether accept GG-conformation.

The Raman spectra measured few minutes after solid $(\text{Me}_2\text{O})_2\cdot\text{SeO}_3$ have melted (Figure 5a) show that the transformation of the adduct to dimethylester of diselenic acid ($\nu_{\text{s}}\text{SeO}_2$ 946 , $\nu_{\text{as}}\text{SeO}_2$ 1017 , $\nu_{\text{s}}\text{SeOC}$ 631 , $\nu_{\text{as}}\text{SeOC}$ 660 , $\nu_{\text{s}}\text{SeOSe}$ 552 and $\nu_{\text{as}}\text{SeOSe}$ 660 cm^{-1}) and dimethylester of selenic acid ($\nu_{\text{s}}\text{SeO}_2$ 929 , $\nu_{\text{as}}\text{SeO}_2$ 1005 , $\nu_{\text{s}}\text{SeOC}$ 631 and $\nu_{\text{as}}\text{SeOC}$ 660 cm^{-1}) is relatively fast. Observed wavenumbers of (mentioned above) stretching vibrations are in a good agreement with published data [12]. The formation of these compounds is probably preceded by the release of one molecule of dimethyl ether, connected with a significant contraction of the remaining donor-acceptor bond Se–O. This leads to the decrease of $\nu_{\text{s}}\text{COC}$ from 805 to 738 cm^{-1} .

The latter value is close to the wavenumber of the analogical vibration in Raman spectra of $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_3$ (719 cm^{-1}) where the donor-acceptor bond is shorter by about 25 pm compared to $(\text{Me}_2\text{O})_2\cdot\text{SeO}_3$, while the wavenumbers of stretching vibrations in SeO_3 group remain almost unchanged.

From the spectrum in Figure 5a can be seen that the concentration of dimethylester of diselenic acid is higher than that of dimethylester of selenic acid. After 16 hours at laboratory temperature the concentration of the adduct is near to zero (Figure 5b), and the equilibrium between the two esters shifts to the selenic acid derivative. Even after six weeks the conversion to dimethylester of selenic acid is not quantitative, and dimethyl ether is still present in the reaction mixture (Figure 5c). Undesirable redox reactions leading to Se^{IV} compounds were not observed in this system.

The conversion of $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_3$ to diselenic and selenic acids esters is faster aside from the presence of diethyl ether excess or if is the reaction mixture generated only from melted $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_3$. After about one hour the presence of the adduct could not be detected. The formation of $\text{py}\cdot\text{SeO}_3$ after addition of pyridine to the "solution" of selenium trioxide in diethyl ether described in [3], and taken as a proof of the presence of $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_3$ is obviously the consequence of the reaction of the base with the present diethylester of diselenic acid. Approximately 30 minutes after melting of $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_3$, the solid, Se^{IV} containing product of a redox reaction, can be observed. In the presence of an excess of diethyl ether the formation of this product took several hours.

From the spectral data mentioned above it is obvious that the structure of the two adducts in the liquid phase is equivalent and, therefore, the mechanism of their transformation to esters is identical. They can form transitional dimers (as can be observed in the structure of solid $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_3$) which are quickly stabilized via the dialkyl ether molecule elimination, and subsequent intermolecular rearrangement of the alkyl group which leads to the formation of dialkylesters of diselenic acid. Its consecutive reaction with free molecule of dialkyl ether provide dialkylesters of selenic acid. The stability of $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_3$ in the solid state results from the large distances between separate dimers fixed in the crystal lattice. Long distances make the intramolecular rearrangement of ethyl group impossible, too. In solid $(\text{Me}_2\text{O})_2\cdot\text{SeO}_3$ the formation of intermediate dimers is excluded due to the presence of two donor molecules.

NMR-spectra

In ^{77}Se NMR spectra of the reaction system $\text{Et}_2\text{O}/\text{SeO}_3$ the triplet with the chemical shift at 1011 ppm belongs to $(\text{EtO})_2\text{Se}_2\text{O}_5$. The intensity of this triplet is the highest at the beginning of the measurement, and decreases continuously during the course of the reaction. The other signal (at $\delta = 1010$) can be observed near this triplet at temperatures below -30°C . It is possible to ascribe this signal to the dimer $(\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_3)_2$ which we expect to be an intermediate

of $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_3$ conversion to $(\text{EtO})_2\text{Se}_2\text{O}_5$. The quintet, whose intensity increases constantly as the reaction proceeds has the value of its chemical shift (1035 ppm) in a very good agreement with that reported for $(\text{EtO})_2\text{SeO}_2$ in dichloromethane solution (1047 ppm [13]). The broad line whose intensity decreases, and chemical shift changes from 1050 to 1000 ppm during the reaction, belongs to the adduct $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_3$. In ^1H NMR spectra, quaternions of triplets (t) and quartets (q) belonging to four ethyl groups of four stable compounds can be observed. The most intense couple of multiplets (1.20 ppm (t), 3.57 ppm (q)) corresponds to diethyl ether. The other three couples of multiplets can be assigned on the basis of the changes of their intensity during the reaction, to $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_3$ (1.63 ppm (t), 4.77 ppm (q)), to $(\text{EtO})_2\text{Se}_2\text{O}_5$ (1.51 ppm (t), 4.81 ppm (q)) and $(\text{EtO})_2\text{SeO}_2$ (1.44 ppm (t), 4.49 ppm (q)).

For the $\text{Me}_2\text{O}/\text{SeO}_3$ reaction mixture we obtained fully consistent results. This confirms analogous mechanism of conversion, despite of the difference of solid adducts composition. The systems differ only in a slower transformation and in the absence of redox reactions in case of the $\text{Me}_2\text{O}/\text{SeO}_3$ reaction mixture. The quartet at 1029 ppm in ^{77}Se NMR spectra belongs to $(\text{MeO})_2\text{Se}_2\text{O}_5$, while the insufficiently resolved multiplet (septet) at 1049 ppm can be assigned, in relation to its shift, to $(\text{MeO})_2\text{SeO}_2$ (1053 ppm in CH_2Cl_2 [13]). For $\text{Me}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_3$, the signal at 1081 ppm remain unresolved. In addition, it is possible to observe a signal of a dimeric intermediate at 1028 ppm at temperatures below -10°C . The weak signal with the chemical shift of 1088 ppm probably belongs to $(\text{Me}_2\text{O})_2\cdot\text{SeO}_3$ which is in equilibrium with $\text{Me}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_3$ at lower temperatures. In ^1H NMR spectrum of this reaction mixture four singlets could be expected, but the signals are too broad and overlap partially, so that only three distinct signals have been observed.

3 Experimental

Selenium trioxide (SeO_3)₄ was prepared by dehydration of selenic acid by action of phosphorus pentoxide [14, 15] and was resublimed *in vacuo*. Dimethyl ether was prepared by the reaction of methanol with sulfuric acid. Both ethers were purified and dried by common procedures. All operations were performed in Schlenk tubes under dry air. Elemental analyses of Se^{IV} and Se^{VI} were performed volumetrically using iodometric method [16]. Raman spectra were recorded on a Raman module FRA 106/S connected with Bruker IFS 55 Equinox spectrometer. The samples were measured directly in Schlenk tubes, the spectra were excited by the 1064 nm line of a Nd:YAG laser (350 mW). Because of the presence of dominant lines in Raman spectra of both DA-complexes it was necessary to report the line intensities within a scale ranging from 0 to 100. ^1H - and ^{77}Se - NMR spectra were recorded on an Avance Bruker 500 DRX (500 MHz) instrument. ^1H chemical shifts are reported downfield with respect to SiMe_4 (TMS), ^{77}Se shifts to Me_2Se . Measurements were performed in the temperature interval from -70°C to 10°C in a coaxial cell system, locking on D_2O (over 5°C) and $[\text{D}_6]\text{acetone}$ (for low temperature measurements). The intensity data were collected on a KUMA KM-4 CCD kappa-axis diffractometer using a graphite monochromatized Mo-K α radiation ($\lambda = 0.71069\text{ \AA}$). The structure was solved by direct

Table 2 Crystal data and structure refinement

	(Me ₂ O) ₂ ·SeO ₃	Et ₂ O·SeO ₃
Formula	C ₄ H ₁₂ O ₃ Se	C ₄ H ₁₀ O ₄ Se
Formula weight	219.10	201.08
Temperature [K]	120	120
λ/Å	0.71069	0.71069
System	orthorhombic	monoclinic
Space group	Pnma	P2 ₁ /n
a/Å	12.299(2)	6.8160(10)
b/Å	10.492(2)	13.313(3)
c/Å	6.3700(10)	7.985(2)
β/°	90	102.42(3)
Volume/Å ³	822.0(2)	707.6(3)
Z	4	4
F(000)	440	400
D/Mg/m ³	1.770	1.887
μ/mm ⁻¹	4.538	5.253
Absorption correction type	empirical	empirical
T _{max} /T _{min}	1.000/0.505	1.000/0.621
Crystal size/mm	0.2 × 0.1 × 0.05	0.1 × 0.1 × 0.07
v range/°	3.31–28.27	3.42–28.36
Index ranges	–15 ≤ h ≤ 15 –13 ≤ k ≤ 13 –8 ≤ l ≤ 6	–9 ≤ h ≤ 6 –17 ≤ k ≤ 16 –10 ≤ l ≤ 10
Completeness to 2θ [%]	83.7	89.5
All reflections	5500	5170
Independent	1010	1646
R(int)	0.0787	0.0897
Refinement	Full-matrix least-squares on F ²	
Weight parameters (WGHT)	0.0546/0	0/0
Data/parameters	1010/54	1646/81
S on F ²	1.081	0.950
R-indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0346 ^{a)} wR ₂ = 0.0847 ^{b)}	R ₁ = 0.0638 ^{a)} wR ₂ = 0.0631 ^{b)}
R-indices (all data)	R ₁ = 0.0411 wR ₂ = 0.0880	R ₁ = 0.1506 wR ₂ = 0.0801
Δρ _{max} /Δρ _{min} /e·Å ⁻³	0.956; –0.947	0.779; –0.652

^{a)} R₁ = Σ||F_o| – |F_c||/Σ|F_o| ^{b)} wR₂ = [Σw(F_o² – F_c²)/ΣwF_o⁴]^{1/2}

Table 3 Atomic coordinates (× 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² × 10³) for (Me₂O)₂·SeO₃ and Et₂O·SeO₃. U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

(Me ₂ O) ₂ ·SeO ₃				
	x	y	z	U _{eq}
Se	8603(1)	2500	457(1)	21(1)
O (1)	7575(3)	2500	3419(5)	18(1)
O (2)	9818(3)	2500	–2164(5)	32(1)
O (3)	7583(3)	2500	–1054(6)	34(1)
O (4)	9098(2)	3819(2)	1224(4)	27(1)
C (1)	6982(3)	3633(4)	3920(6)	27(1)
C (2)	9879(3)	3637(3)	–3417(6)	23(1)
Et ₂ O·SeO ₃				
	x	y	z	U _{eq}
Se (1)	1558(1)	8838(1)	9683(1)	16(1)
O (1)	3110(6)	8127(4)	8193(6)	15(1)
C (1)	4962(10)	9183(5)	6610(9)	24(1)
C (2)	5090(10)	8560(6)	8160(10)	22(1)
C (3)	4242(9)	6516(5)	9617(9)	24(1)
C (4)	2989(10)	7030(5)	8070(10)	14(1)
O (2)	–351(7)	8133(4)	9285(7)	24(1)
O (3)	1436(8)	9895(4)	8746(7)	33(1)
O (4)	2997(6)	8739(4)	11498(6)	32(1)

methods. Non-hydrogen atoms were refined anisotropically, while hydrogen atoms were inserted in calculated positions and isotropically refined assuming a “ride-on” model. Details of data col-

lection and structure refinement are summarized in Table 2. Table 3 contains atomic parameters of non-hydrogen atoms. A list of interatomic distances and angles is in Table 1. The program package SHELX-97 [17] was used for the structure determination and structure refinement, the drawings were made by XP program of Bruker SHELXTL V5.1 [18] program package.

Crystallographic data for the structures reported in this paper have been deposited at the Cambridge Crystallographic Data Centre as supplementary publication numbers CCDC 199393 and 199394. Copies of the data can be obtained, free of charge, on application to CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (Fax: +44-1223-336033 or e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Preparation of Et₂O·SeO₃

Large excess of diethyl ether (7.4 g, 100 mmol) was condensed onto slightly pulverized selenium trioxide (0.5 g, 4 mmol) at liquid nitrogen temperature using vacuum line technique. Schlenk flask with the reaction mixture was very carefully warmed up to the melting point of diethyl ether (–116°C), and under vigorous stirring warmed up slowly to –20°C till a bright solution was formed. When a colorless solution was formed the reaction mixture was cooled to –70°C immediately. Colorless crystals were formed in a few minutes. After pouring all liquid phase out and vacuum vaporization of residual solvent at –70°C, crystals of the adduct Et₂O·SeO₃ (m.p. –9°C) could be isolated at about 60% yield.

Raman spectrum: 187 (3), 226 (7), 256 (5), 283 (3), 334 (4), 344 (4), 352 (3), 367 (9), 441 (6), 461 (3), 486sh (2), 718 (3), 846 (3), 880 (100), 939 (2), 971 (6), 976 (6), 1043 (1), 1091 (4), 1099 (3), 1152 (3), 1270 (1), 1280 (1), 1316 (1), 1373 (2), 1388 (1), 1439sh (3), 1450 (5), 1461 (4), 1470 (4), 1492 (1), 2690 (2), 2731 (2), 2776 (2), 2802 (4), 2807 (4), 2856sh (7), 2867 (10), 2899 (6), 2938sh (15), 2944 (17), 2980 (16), 2987sh (13), 3018 (3), 3026 (2) cm⁻¹.

Preparation of (Me₂O)₂·SeO₃

4.6 g (100 mmol) of dimethyl ether was added onto 0.5 g (4 mmol) slightly pulverized selenium trioxide at liquid nitrogen temperature. The reaction mixture was warmed up first to the melting point of dimethyl ether (–138°C), and then warmed up further carefully so that selenium trioxide could be dissolved in few minutes under vigorous stirring till a bright solution was formed at the lowest possible temperature (temperature of reaction mixture could not exceed 0°C). After cooling the colorless solution (at least to –30°C), very well grown, colorless needle crystals are formed. Residual solvent was poured out and the rest of solvent was boiled away under protective atmosphere at a low temperature. Crystals of adduct (Me₂O)₂·SeO₃ (m.p. +5°C) could be isolated at a 90% yield.

Raman spectrum: 116 (4), 173 (4), 198 (5), 248 (12), 281 (6), 318 (4), 345 (7), 361 (9), 376 (7), 447 (5), 805 (8), 809sh (4), 881 (100), 976 (6), 982 (8), 999 (3), 1144 (1), 1182 (1), 1241 (1), 1436 (3), 1453 (5), 2830 (3), 2865 (2), 2874 (2), 2963 (17), 3029 (5), 3053 (4) cm⁻¹.

References

- [1] E. E. Gilbert, *Chem. Rev.* **1962**, *62*, 549–589.
- [2] E. E. Gilbert, P. H. Groggins, *Unit Processes in Organic Synthesis*, 5th ed., McGraw-Hill Book Co., New York, N.Y., 1958, p. 303; cited from [1].
- [3] M. Schmidt, I. Wilhelm, *Chem. Ber.* **1964**, *97*, 872–875.
- [4] J. Krejčí, L. Zbořilová, I. Horsák, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1967**, *32*, 3468–3475.
- [5] J. Toužín, K. Neplechová, Z. Žák, M. Černík, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2002**, *67*, 577–586.

- [6] J. Toužín, P. Kilián, Z. Žák, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1617–1622.
- [7] L. Richtera, A. Pokluda, J. Toužín, unpublished result.
- [8] H. Schibilla, M. T. LeBihan, *Acta Crystallogr.* **1967**, 23, 332–333.
- [9] Y. Kanazava, K. Nukada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1962**, 35, 612–618.
- [10] H. Wieser, W. G. Laidlaw, P. J. Krueger, H. Fuhrer, *Spectrochim. Acta A* **1968**, 24, 1055–1089.
- [11] H. Wieser, P. J. Krueger, *Spectrochim. Acta A* **1970**, 26, 1349–1358.
- [12] R. Paetzold, H. Amoulong, *Z. Chem.* **1966**, 6, 29–30.
- [13] N. P. Luthra, J. D. Odom, *Nuclear Magnetic Resonance and Elektron Spin Resonance Studies of Organic Selenium and Tellurium Compounds in The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds*, Vol. 1, S. Patai and Z. Rappoport (eds.), John Wiley Sons, New York, 1986, p. 218.
- [14] F. Toul, K. Dostál, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1951**, 16, 531–541.
- [15] K. Dostál, J. Toužín, B. Blanka, *Scripta Fac. Sci. Nat. UJEP Brunensis, Chemia 1*, **1977**, 7, 1–6.
- [16] B. Blanka, P. Hudec, P. Mošna, J. Toužín, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1963**, 28, 3434–3437.
- [17] G. M. Sheldrick, *SHELX-97 program package*, University of Goettingen, 1997.
- [18] G. M. Sheldrick, *SHELXTL V 5.1*, Bruker AXS GmbH.

Příloha II

Taming the Oxidative Power of SeO_3 in 1,4-Dioxane, Isolation of Two New Isomers of Mixed-Valence Selenium Oxides, and Two Unprecedented Cyclic Esters of Selenic Acid

Richtera, Lukáš – Jančík, Vojtěch – Martínez-Otero, Diego – Pokluda, Aleš – Žák,
Zdirad – Taraba, Jan – Toužín, Jiří

Inorganic Chemistry (2014) 53, 6569–6577.

Taming the Oxidative Power of SeO_3 in 1,4-Dioxane, Isolation of Two New Isomers of Mixed-Valence Selenium Oxides, and Two Unprecedented Cyclic Esters of Selenic Acid

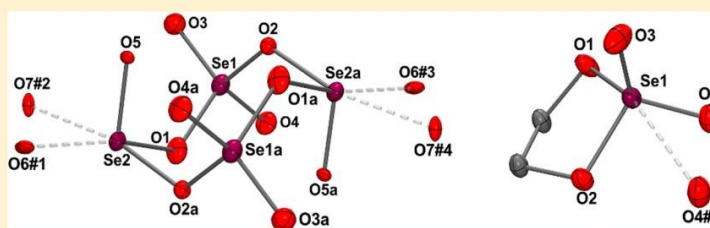
Lukas Richtera,^{*,†} Vojtech Jancik,^{*,‡} Diego Martínez-Otero,[‡] Ales Pokluda,[§] Zdirad Zak,[§] Jan Taraba,[§] and Jiri Touzin[§]

[†]Institute of Materials Chemistry, Faculty of Chemistry, Brno University of Technology, Purkynova 118, 612 00 Brno, Czech Republic

[‡]Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable, UAEM-UNAM, Car. Toluca-Atlaconulco km 14.5, Toluca 50200, Estado de México, México

[§]Department of Chemistry, Masaryk University, Kotlarska 2, 61137 Brno, Czech Republic

Supporting Information



ABSTRACT: The reaction of $(\text{SeO}_3)_4$ with 1,4-dioxane (diox, dioxane) with or without diluting solvent led to the isolation of the unprecedented esters of selenic acid-1,2-ethyl selenate $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SeO}_2$ and the glyoxal diselenate $\text{O}_2\text{Se}[(\text{CHO})_2]\text{SeO}_2$. It was possible to isolate an unknown dimeric form of Se_2O_5 ($\text{Se}_4\text{O}_{10}(\text{diox})_2$) and a geometrical isomer of the mixed-valence oxide *trans*- Se_3O_7 , both stabilized by dioxane. The dioxane adduct of monomeric selenium trioxide SeO_3 -diox was obtained from the reaction of $(\text{SeO}_3)_4$ with dioxane in liquid SO_2 . The reaction mechanism for the formation of these compounds was elucidated, and the molecular structure of the unstable form of the selenium trioxide was determined, consisting in a trimeric arrangement $(\text{SeO}_3)_3$.

INTRODUCTION

Selenium is an essential element not only for humans but also for animals and various plants. However, in larger concentrations it is highly toxic to almost any organism. Besides its toxicity, selenium compounds with oxidation state VI are also strong oxidizers, and in fact, species with Se^{VI} and especially SeO_3 are quite unstable in the presence of organic compounds; any such combination results, in the best case, in a cascade of redox reactions albeit in most cases in violent explosions. This behavior contrasts with the mild oxidation properties of SeO_2 used in the Riley oxidation¹ or that of the lighter congener SO_3 , which is used as an oxidizing agent in the catalytic process² for the oxidation of methane. Also, several organic compounds with sulfur in oxidation state VI such as dimethyl sulfate or 1,2-ethylene sulfate are sold as alkylating agents. Until now, the only compounds combining Se^{VI} with organic groups in one molecule are amino or heavy metals salts of SeO_4^{2-} anions,³ a few alkyl or aryl selenonates,⁴ one example of a $[\text{O}_3\text{SeOCH}_2\text{OSeO}_3]^{2-}$ anion (whose formation could not be explained),⁵ and the dimethyl and diethyl ether adducts of SeO_3 , reported recently by our group.⁶ The reaction of selenium trioxide with 1,4-dioxane (diox, dioxane) without the presence of an inert solvent has been

investigated in the past by Schmidt and Wilhelm⁷ who assumed that the product isolated at ambient temperature was the adduct SeO_3 -diox. However, the molecular structure of the product was not confirmed, and on the basis of current knowledge about this reaction system, it is safe to say that the isolated compound contains both Se^{IV} and Se^{VI} centers. This assumption is based on the fact that the acyclic ethers adducts $\text{SeO}_3\cdot\text{OEt}_2$ and $\text{SeO}_3\cdot(\text{OMe})_2$ decompose within a few days in solid state or rapidly above their melting points (-9 and 5 °C, respectively) or in solution.⁶ Furthermore, the Raman spectra of both ether adducts $\text{SeO}_3\cdot\text{OEt}_2$ and $\text{SeO}_3\cdot(\text{OMe})_2$ contain a characteristic intense vibration assigned to the symmetric stretching vibration of monomeric SeO_3 unit at 879 and 881 cm^{-1} , respectively. No such vibration was observed for the product in the original study.⁷ Thus, based on our success in the stabilization of the ether adducts of monomeric SeO_3 , we decided to reinvestigate the SeO_3 /dioxane system, identify the compound prepared in the original report, and try to isolate the SeO_3 -diox adduct. Herein, we describe the reaction of pulverized SeO_3 with dioxane resulting in the formation

Received: January 20, 2014

of unprecedented examples of cyclic organic esters of selenic acid; 1,2-ethylene selenate, glyoxal diselenate, a new cyclic selenium oxide Se_4O_{10} stabilized by coordinating dioxane, and the *trans* isomer of Se_3O_7 . Finally, analytically pure SeO_3 -diox adduct, which is stable for a short period of time under an inert atmosphere even at ambient temperature, was prepared from a mixture of dioxane and SeO_3 in liquid sulfur dioxide. Several other reaction intermediates or subproducts were identified in the reaction mixtures and helped to elucidate the mechanism of the formation of the above-mentioned compounds. During the preparation of the selenium trioxide it was also possible to determine the crystal structure, melting point, and the Raman spectrum of the unstable cyclic trimeric form (SeO_3)₃, which spontaneously transforms even in the solid state into the well-known tetrameric modification (SeO_3)₄.

EXPERIMENTAL SECTION

Caution! All reactions reported in this paper, including the preparation of SeO_3 , feature a high risk of explosion and thus proper precautions should be taken. Thus, all reactions were made behind a blast shield, and if a formation of a yellowish color (caused by traces of elemental selenium from uncontrolled redox reactions) was observed during the reaction, the students retracted to a safe distance immediately. In some cases, it was possible to stabilize such reaction by cooling it below the melting point of the solvent, but if the color of the reaction changed to deep yellow or even orange color (caused by higher concentration of elemental selenium) an explosion occurred within seconds. The only possibility to prevent the explosion is rapid hydrolysis of the reaction by a strong stream of water from a washing bottle. However, it is safer to drop the reaction vessel in a metal container and let the reaction finish (or explode) in a contained environment. All residues were hydrolyzed and disposed as heavy metal acidic waste.

All reactions were performed in Schlenk flasks or Schlenk tubes with Teflon valves dried at 150 °C for at least 24 h. The solvents were added by oven-dried glass pipet or vacuum-transferred. Sulfur dioxide 99.98% was purchased from Linde, dried by passing through concentrated sulfuric acid and phosphorus pentoxide, and condensed in a sealed tube with P_4O_{10} . Finally, it was vacuum-transferred directly from the P_4O_{10} into a clean, thoroughly dried sealed tube with a Teflon valve. Selenium trioxide was prepared by dehydration of anhydrous selenic acid over P_4O_{10} .⁸ Anhydrous selenic acid (20 mL) was distributed evenly over P_4O_{10} (60 g) in a large grease-free sublimation apparatus. After 4 h, the sublimation was started, and crude SeO_3 sublimed at 160 °C in a dynamic vacuum. The crude product was slowly resublimed at 120 °C. Pure SeO_3 is highly hygroscopic; thus, it should be always sublimed prior to use, and also special care should be taken while drying and purifying the solvents. Therefore, dioxane, CCl_4 , and nitromethane were purchased from Aldrich (p.a. grade) and purified and dried according to following procedures. Nitromethane was stored for 2 d with occasional shaking over concentrated sulfuric acid (150 mL per 1 L of nitromethane). After decantation, the solvent was washed first with water, then with a solution of sodium carbonate, and finally again with water. Subsequently, the solvent was stored for several days over calcium chloride and distilled. The distillate was refluxed for 1–2 h with calcium hydride, and finally, it was distilled again and stored over 4 Å molecular sieves in the dark. Tetrachloromethane was stored for 2–3 d over phosphorus pentoxide with occasional agitation. After decantation, the tetrachloromethane was distilled and stored over 4 Å molecular sieves. Dioxane was kept 1 d over potassium hydroxide. Subsequently, the solution was decanted over sodium wire and distilled. The distillate was refluxed for 2 h with calcium hydride and distilled over fresh sodium wire.

As any solution of compounds 1–5 in organic solvents can explode without any initiation even at low temperature, only Raman spectroscopy (close to liquid nitrogen temperature) and X-ray diffraction studies at –150 °C could be used for their characterization. The Raman spectra were measured on a Bruker Equinox spectrometer equipped with a Raman FRA 106/S module using Nd:YAG laser

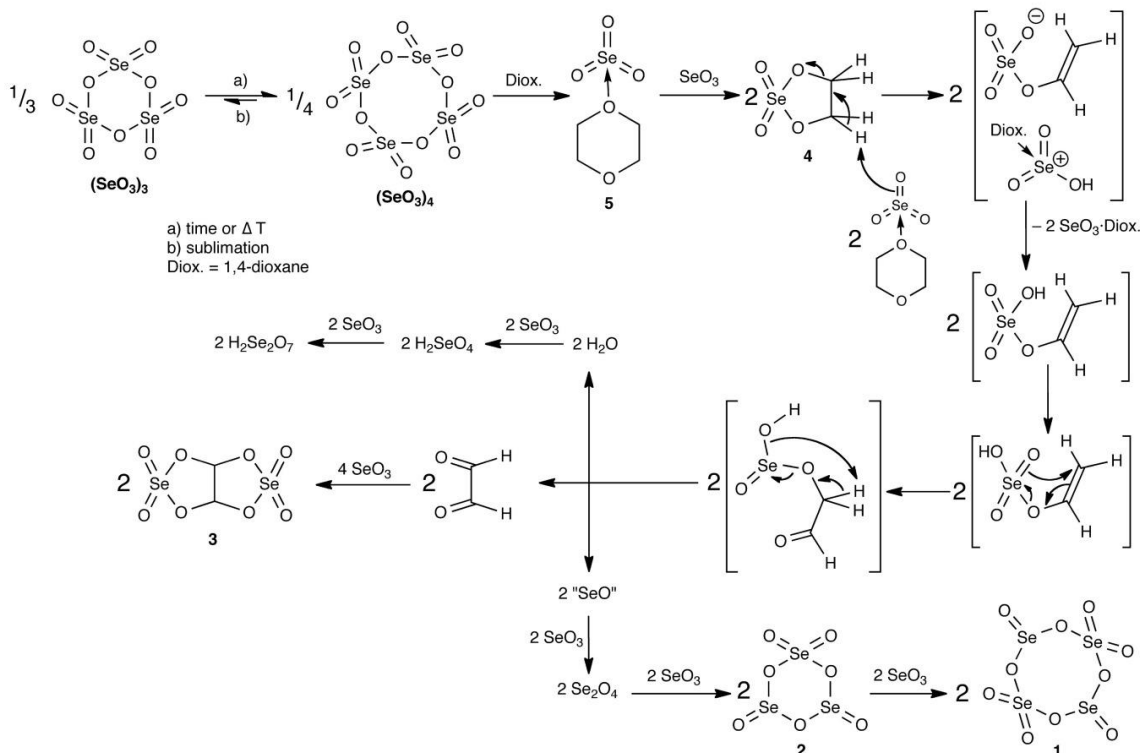
source ($\lambda = 1064 \text{ nm}$, $W = 350 \text{ mW}$). The samples were filled in a 1, 4, or 8 mm nonfluorescent glass capillaries or were measured directly in Schlenk tubes. The band of the SeO_3 unit coordinated by dioxane is an order of magnitude more intense than the rest of the lines, and thus the scale of 1–100 (in brackets after the wavenumber) is used to describe precisely the relative intensities instead of the standard vs, s, m, w, vw scale.

Preparation of Se_4O_{10} -(diox)₂ (1). Nitromethane (75 mL) was condensed over SeO_3 (0.391 g, 3.08 mmol) using liquid nitrogen bath. The reaction mixture was warmed to 0 °C under vigorous stirring, and once a clear solution was formed, it was cooled to –10 °C. At this temperature, an equimolar amount of dioxane (0.27 mL, 3.17 mmol) was added under vigorous stirring, and the clear solution changed to turbid. The remaining suspension was kept without stirring for two weeks at –30 °C. Compound 1 was isolated in 30% yield by decantation and evaporation of the remaining solvents under vacuum. Exposing 1 to temperatures over 15 °C or any attempt to recrystallize it led to its decomposition. Raman spectrum: $\tilde{\nu}$ (int) 109 (33), 128 (46), 135 (39), 177 (59), 204 (43), 278 (33), 331 (31), 393 (15), 408 (25), 473 (31), 594 (6), 716 (5), 826 (53), 849 (10), 876 (6), 926 (100), 987 (34), 994 (80), 1012 (34), 1039 (5), 1089 (6), 1129 (15), 1221 (10), 1298 (6), 1308 (16), 1338 (5), 1376 (5), 1446 (16), 1460 (12), 2670 (2), 2723 (3), 2744 (3), 2782 (3), 2867 (7), 2875 (8), 2900 (10), 2919 (11), 2933 (15), 2948 (12), 2986 (22), 2996 (14), 3013 (17) cm^{-1} .

Preparation of Se_3O_7 -(diox)₂ (2). Finely pulverized SeO_3 (1.104 g, 8.70 mmol) in a Schlenk flask was placed in a bath of liquid nitrogen, and tetrachloromethane (14 mL) was added. After it solidified, dioxane (24 mL) was added at such a rate that it solidified during the addition. The reaction mixture was allowed to warm over the period of 20 min (all SeO_3 should be dissolved after this time) to ambient temperature, and when possible it was vigorously stirred. It is crucial that during the warming of the reaction mixture, there is always solid dioxane if solid SeO_3 is present. Thus, if the dioxane melted before all SeO_3 was dissolved, the reaction was again cooled until it solidified, and the warming process was repeated. **The presence of undissolved SeO_3 in dioxane at ambient temperature resulted in almost all cases in violent explosion!** Subsequently, the solution was concentrated to one-third of its volume and stored without stirring for 3 d at ambient temperature, during which time compound 2 crystallizes in a form of well-defined crystals. Compound 2 is isolated by filtration and drying in vacuum in 80% yield. Raman spectrum: $\tilde{\nu}$ (int) 113 (22), 147 (29), 181 (58), 212 (10), 234 (9), 258 (5), 281 (14), 323 (33), 337 (28), 394b (9), 426 (3), 447 (14), 460 (5), 484 (17), 548b (11), 568sh (5), 819 (50), 824 (69), 847 (10), 852 (8), 921 (75), 958 (36), 987 (100), 1011 (30), 1038 (3), 1086 (3), 1125 (13), 1218 (10), 1225 (6), 1295sh (4), 1301sh (5), 1308 (17), 1335 (3), 1374 (5), 1383 (5), 1399 (2), 1443 (19), 1460 (13), 2732 (5), 2737 (6), 2791 (5), 2869 (21), 2895 (20), 2911 (21), 2925 (22), 2971 (21), 2985 (29), 2991sh (26) cm^{-1} .

Preparation of SeO_3 -diox (5).

- SeO_3 (0.550 g, 4.33 mmol) was placed in a sealed tube with a Teflon valve, and SO_2 (12.7 g) was added by vacuum transfer using a short stainless-steel vacuum line; a clear colorless solution formed. An equimolar amount of dioxane (0.37 mL, 4.34 mmol) was then added in the same way as SO_2 . Compound 5 was isolated in a quantitative yield by evaporation of the SO_2 . An alternative route to isolate 5 consists in cooling the solution below –10 °C, decantation of SO_2 , and evaporation of the remaining solvent. mp 46.5 °C. Raman spectrum: $\tilde{\nu}$ (int) 231 (3), 256 (3), 360 (4), 436 (2), 484 (2), 803 (4), 876 (100), 929 (1), 990b (3), 1009 (5), 1123 (7), 1211 (4), 1305 (3), 1393 (2), 1445 (5), 1449sh (3), 1464 (4), 2723 (1), 2737 (1), 2781 (1), 2871 (3), 2893 (2), 2904sh (3), 2921sh (3), 2933 (3), 3004 (4), 3016sh (3) cm^{-1} .
- An experimentally easier but more dangerous synthesis of 5 with slightly lower purity and stability is based on the synthesis of 2. Finely pulverized SeO_3 (0.395 g, 3.11 mmol) in a Schlenk flask was placed in a bath of liquid nitrogen, and the SeO_3 was

Scheme 1. Preparation of Compounds 1–5^a

^aIncluding the mechanism of decomposition of compound 4 into glyoxal, "SeO," and water necessary for the formation of compounds 1–3, H_2SeO_4 , and $\text{H}_2\text{Se}_2\text{O}_7$ identified in the reaction mixture.

carefully layered with tetrachloromethane (5.0 mL, 51.8 mmol) at such a rate that the solvent froze instantly. Subsequently, dioxane (10.0 mL, 117.3 mmol) was added in the same fashion. The flask was allowed to warm (during at least 20 min) to the melting point of dioxane (11.8 °C) under vigorous stirring (**faster warming results in almost all cases in explosion**). However, it is important to control very strictly the temperature of the reaction so that there is always some part of undissolved dioxane until all SeO_3 has dissolved. Compound 5 was isolated by removing all volatiles (at temperatures below 15 °C) immediately after obtaining a homogeneous solution.

X-ray Structure Determination. Crystals of compounds 1–5, $(\text{SeO}_3)_3$ and $(\text{SeO}_3)_4$ were suspended in a cold (at least -20 °C) perfluoropolyether. Suitable crystals were picked and mounted in quartz capillaries or on a glass fiber and were rapidly transferred in a stream of cold nitrogen (-150 °C). It is necessary to keep the temperature of the oil and the crystals below -10 °C during the whole procedure to avoid the risk of explosion. Diffraction data were collected with a KUMA KM-4 four-circle diffractometer⁹ with the use of Mo $K\alpha$ radiation ($\lambda = 0.71073$ Å). Structures were solved by direct methods (SHELXS-97) and refined against all data by full-matrix least-squares on F^2 ¹⁰ using the SHELXLE GUI.¹¹ The hydrogen atoms of the C–H bonds were placed in idealized positions and refined with U_{iso} tied to the parent atom. The molecular graphics were prepared using GRETEP, POV-RAY, and GIMP.¹²

RESULTS AND DISCUSSION

The first problem with the reaction between SeO_3 and neat dioxane is an insufficient kinetic control due to the necessity to

work above the melting point of dioxane (11.8 °C). The only possible way to influence the kinetics of the reaction is to finely pulverize the SeO_3 and add the dioxane at low temperature at such a rate that it instantly solidifies. Subsequently, the temperature is raised at such a rate that the reaction heat is used to melt the excess of dioxane. However, this is technically and experimentally challenging, as it needs precise timing and temperature control. Failure to finely pulverize all SeO_3 or control the temperature caused, in the best case, formation of redox species, albeit in many cases a **violent explosion**. The risk of explosion grows exponentially with particle size and reaction temperature. **Thus, all reactions reported herein were made behind a blast shield, and if a formation of a small amount of elemental selenium (the reaction color turned to pale yellow) was observed during the reaction, the students retracted to a safe distance immediately (see the Experimental Section for more details).** After all SeO_3 has dissolved and the dioxane melted (in this order), the reaction mixture was stirred for 5 h at ambient temperature, and the precipitated solid was isolated by filtration. This product, which was probably obtained also by Schmidt and Wilhelm,⁷ was identified as $\text{Se}_4\text{O}_{10}\cdot(\text{diox})_2$ (1). However, it was always contaminated by various amounts of $\text{Se}_3\text{O}_7\cdot(\text{diox})_2$ (2), $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_8\text{Se}_2\cdot(\text{diox})_2$ (3), $\text{H}_2\text{Se}_2\text{O}_7\cdot(\text{diox})_2$, and $\text{H}_2\text{SeO}_4\cdot\text{diox}$, as identified by Raman spectroscopy and X-ray diffraction experiments. The desired adduct $\text{SeO}_3\cdot\text{diox}$ (5) was not observed. Elimination of all volatiles from the mother liquor obtained after the filtration gave a colorless glassy solid. Heating this solid to 50 °C in

C

dx.doi.org/10.1021/ic500137z | Inorg. Chem. XXXX, XXX, XXX–XXX

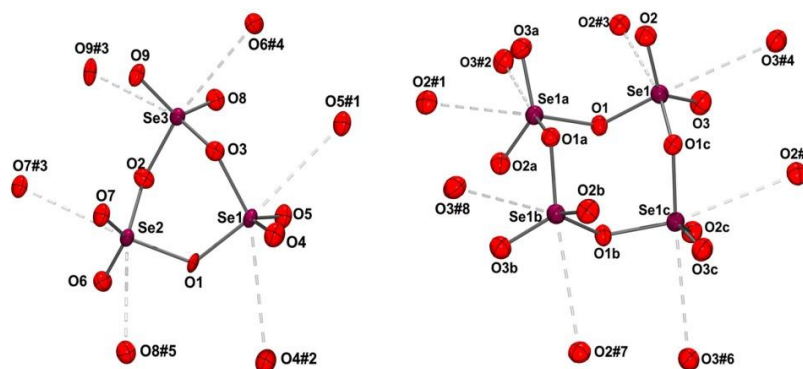


Figure 1. Crystal structures of $(\text{SeO}_3)_3$ (left) and $(\text{SeO}_3)_4$ with thermal ellipsoids at 50% probability showing close contacts of the selenium atoms to neighboring oxygen atoms. Symmetry codes to generate equivalent atoms for $(\text{SeO}_3)_3$: #1: $-x, 1-y, -z$, #2: $1-x, 1-y, -z$, #3: $+x, 3/2-y, 1/2+z$, #4: $-1+x, +y, -1+z$, #5: $1+x, +y, +z$ and for $(\text{SeO}_3)_4$: a: $1-y, +x, -z$, b: $+y, 1-x, -z$, c: $1-x, 1-y, +z$, #1: $3/2-x, 1/2+y, 1/2-z$, #2: $1/2+x, 1/2-y, -1/2-z$, #3: $1/2+y, -1/2+x, -1/2+z$, #4: $1/2-y, 1/2-x, 1/2+z$, #5: $-1/2+x, 1/2-y, 1/2-z$, #6: $1/2-x, 1/2+y, -1/2-z$, #9: $1/2-y, 3/2-x, -1/2+z$, #10: $1/2+y, 1/2+x, 1/2+z$.

vacuum caused sublimation of a small amount of a crystalline colorless compound identified as 1,2-ethylene selenate $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{SeO}_2$ (4), analogous to the well-known 1,2-ethylene sulfate $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{SO}_2$. This compound is stable only for a very short period of time and could be thus analyzed only by Raman spectroscopy and single-crystal X-ray crystallography. If the supernatant solution was stored at ambient temperature for 5 d instead of being immediately evacuated, the deposition of large colorless crystals of the bicyclic ester $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_8\text{Se}_2$ ·(diox) $_2$ (3) on the walls of the Schlenk flask was observed. Compound 3 was isolated by siphoning the remaining solution into another Schlenk flask, allowing its characterization, but it is highly unstable and decomposes immediately when evacuated. Unfortunately, until now, we were not able to find any reasonable synthesis for 3 and 4, which would allow the obtainment of these compounds in higher yields, facilitating the study of their reactivity.

The identification of several reaction products and intermediates allowed us to propose the following reaction mechanism for the formation of compounds 1–5 and the selenic and diselenic acids (Scheme 1). Thus, in the first step, the adduct 5 is formed, but decomposes upon coordination of a second molecule of SeO_3 to the dioxane molecule into 2 equiv of 4. In the presence of SeO_3 acting as a base, the cyclic ester 4 is first transformed into the unstable acyclic intermediate $\text{H}_2\text{C}=\text{CHOSe}(\text{O})_2\text{OH}$, which is similar to that known from the Riley oxidation of acetaldehyde ($\text{H}_2\text{C}=\text{CHOSe}(\text{O})\text{OH}$),¹ and is finally converted to glyoxal, “SeO”, and water. None of these products are stable in the presence of SeO_3 , and thus glyoxal reacts with 2 equiv of SeO_3 to give 3, whereas “SeO” is oxidized with 1 equiv of SeO_3 and a Se_2O_4 unit is produced. This unit reacts with another equivalent of SeO_3 to form 2, which forms upon insertion of another SeO_3 unit the cyclic oxide 1. Water is trapped by 1 or 2 equiv of SeO_3 and forms H_2SeO_4 or the diselenic acid $\text{H}_2\text{Se}_2\text{O}_7$, respectively. Both acids were identified in the reaction mixtures. The deprotonation of 4 in the first step of its transformation to glyoxal is supported by a quite short $\text{CH}\cdots\text{O}=\text{Se}$ distance (2.53–2.70 Å) observed in the crystal structure of 4 and also in the dioxane adducts of the oxides 1 (2.42–2.70 Å) and 2 (2.39–2.71 Å).

From these data it is clear that the formation of mixed-valence species 1 and 2 is caused by an insufficient kinetic control due to the high reaction temperature. Thus, CCl_4 was

used as an inert solvent in a ratio of 2:1 (dioxane/ CCl_4) in an attempt to isolate the simple adduct SeO_3 ·diox (5). The Schlenk flask with SeO_3 was first placed in a liquid nitrogen bath, and CCl_4 was added at such a rate that it completely solidified. Thereafter, the appropriate amount of dioxane was added in the same manner. The reaction mixture was allowed to warm to ambient temperature; once it was partially thawed, it was vigorously stirred. Microcrystalline 5 can be isolated from this reaction mixture by removing all volatiles in vacuum immediately after dissolution of all SeO_3 . However, compound 5 obtained in this manner is neither stable nor spectroscopically pure. When two-thirds of the volatiles are removed and the resulting solution is stored at ambient temperature for a few days, large, well-defined crystals of spectroscopically pure 2 are formed. The crystals of 2 can be collected in a good yield by a careful decantation of the solution. However, it is not possible to eliminate the solvating dioxane molecules even under vacuum; thus, unsolvated Se_3O_7 should be prepared as reported previously.¹³ Few colorless crystals identified as β - SeCl_4 were also isolated from the decanted solution after several days, which could be formed only in a reaction of SeO_3 with CCl_4 .¹⁴ The possible subproducts of this reaction are phosgene and CO_2 . However, all our attempts to confirm their presence in the reaction mixture were futile. Because of this observation, we decided to use in further experiments nitromethane as the diluting solvent. When SeO_3 was first dissolved in nitromethane at low temperature and subsequently dioxane was added at -10°C , analytically pure Se_4O_{10} ·(diox) $_2$ (1) could be isolated in a 30% yield after storing the reaction mixture at -30°C for several days. Formally, compound 1 is a cyclic polymorph (as identified by X-ray diffraction, *vide infra*) of the well-known stable polymeric oxide Se_2O_5 that can be obtained from 1 upon evacuating the dioxane.¹⁵ Therefore, any attempt to recrystallize 1 to obtain X-ray quality crystals has to be done from a diluted nitromethane/dioxane mixture due to the solubility of 1. In most cases, redox products were observed before formation of sufficiently large crystals of 1. However, after multiple attempts it was possible to obtain crystals of sufficient quality to determine the crystal structure of 1. From the previous reactions it was clear that the desired adduct SeO_3 ·diox (5) was not stable when dissolved in organic solvents. Thus, we used liquid sulfur dioxide as a solvent, as it should allow the precipitation of 5 immediately after its

D

dx.doi.org/10.1021/ic500137z | Inorg. Chem. XXXX, XXX, XXX–XXX

formation. When SeO_3 was dissolved in liquid SO_2 and dioxane was added at low temperature, a white microcrystalline solid identified as **5** formed immediately. After cooling the solution to -10°C , analytically pure **5** was isolated in a nearly quantitative yield, thus suppressing almost all side reactions. Single crystals of **5** were obtained by recrystallization from nitromethane.

During the purification of SeO_3 via sublimation, prismatic single crystals of the unstable form of SeO_3 suitable for single-crystal X-ray analysis were obtained. This unstable form was identified by Paetzold and Amoulong¹⁶ in 1965 using infrared spectroscopy and was assumed to be formed also by a tetrameric $(\text{SeO}_3)_4$, albeit with a D_{2d} II conformation. The crystal structure of the stable modification of SeO_3 was determined in 1964 by Mijlhoff¹⁷ and exhibits an S_4 conformation. The assignment of the vibration spectra for both forms was challenged in 1987 by N. J. Brassington.¹⁸ Nonetheless, the spectra used in his work are incorrect and belong to solid SeO_2 , which suggests that those conclusions are misleading. Also, our measurements confirm the correct assignment of the spectra in the work of Paetzold and Amoulong for both isomers.

Upon heating, the crystals of the unstable modification start to change into thin and, later, into quite thick fibers until they melt at 94°C . However, the melt immediately solidifies and melts again at 121°C , which corresponds to the melting point of the stable modification $(\text{SeO}_3)_4$. This transformation takes between days (at ambient temperature) to seconds at the melting point or higher temperatures and is irreversible. It was not possible to identify monomeric SeO_3 during this transformation; therefore, the trimeric molecules most probably transform directly into the tetramers. X-ray diffraction studies revealed that the unstable modification is formed by cyclic trimeric $(\text{SeO}_3)_3$ molecules and crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/c$ with one molecule of the trimer in the asymmetric unit (Figure 1, Table 1). This is a strikingly different

Table 1. Crystallographic Data and Refinement Details for $(\text{SeO}_3)_3$ and $(\text{SeO}_3)_4$

	$(\text{SeO}_3)_3$	$(\text{SeO}_3)_4$ ^a
chemical formula	O_9Se_3	O_{12}Se_4
formula weight	380.88	507.84
space group	$P2_1/c$ (No. 14)	$P4_2/c$ (No. 114)
<i>a</i> /Å	7.008(2)	9.527(3)
<i>b</i> /Å	20.213(6)	9.527(3)
<i>c</i> /Å	5.462(2)	5.171(1)
α /deg	90	90
β /deg	109.64(3)	90
γ /deg	90	90
<i>V</i> /Å ³	728.7(4)	469.3(3)
<i>Z</i>	4	2
<i>T</i> /K	153(2)	153(2)
λ /Å	0.710 73	0.710 73
μ /mm ⁻¹	15.163	15.694
$\rho_{\text{calc.}}$ /g·cm ⁻³	3.472	3.569
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) ^b	0.0512	0.0298
wR_2 (all data) ^c	0.1443	0.0752

^aFlack parameter = 0.03(4). ^b $R_1 = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$. ^c $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum (F_o^2)^2]^{1/2}$.

constitution than that predicted by Paetzold and Amoulong. The six-membered Se_3O_3 ring has a slightly twisted boat conformation, similar to that in $\text{Se}_3\text{O}_7 \cdot \text{CH}_3\text{NO}_2$,¹³ but is less deformed than that

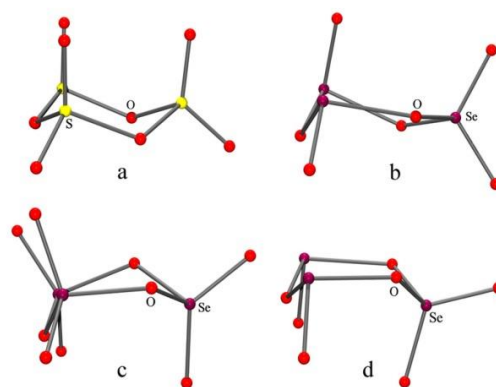


Figure 2. Conformation of the six-membered ring in (a) $(\text{SO}_3)_3$, (b) **2**, (c) $(\text{SeO}_3)_3$, and (d) $\text{Se}_3\text{O}_7 \cdot \text{CH}_3\text{NO}_2$.

in **2** (Figure 2). This can be explained by the equatorial position of both oxo groups bound to the Se^{VI} atoms due to their *cis* orientation in $\text{Se}_3\text{O}_7 \cdot \text{CH}_3\text{NO}_2$, which results in a similar conformation to that in $(\text{SeO}_3)_3$, while the *trans* orientation of these oxo groups in **2** causes a larger deformation from the boat conformation as one of the oxo group is in equatorial position while the other is in the nonpreferred axial position. On the other side, the S_3O_3 ring in the trimeric γ -modification of sulfur trioxide has a chair conformation (Figure 2).¹⁹ The presence of the unstable form in the solid sample can be easily determined by the presence of a characteristic absorption band at $\tilde{\nu}$ 405 cm^{-1} in its Raman spectrum. Further confirmation of its presence can be done using the bands for the $\nu_s \text{SeOSe}$ vibrations at $\tilde{\nu}$ 534, 553, and 593 cm^{-1} , which are found at significantly higher wavenumbers than the corresponding absorption bands for the stable form $(\text{SeO}_3)_4$ $\tilde{\nu}$ 508, 529, and 583 cm^{-1} . To be able to precisely describe the differences in bond lengths and angles between the stable tetrameric and unstable trimeric form of SeO_3 or **1**, it was necessary to redetermine the crystal structure of the stable form,¹⁷ which crystallizes in the tetragonal $P4_2/c$ space group with one-half of the molecule in the asymmetric unit. Surprisingly, the values for $\text{Se}=\text{O}$ and $\text{Se}-\text{O}$ bond lengths and $\text{O}=\text{Se}=\text{O}$, $\text{O}=\text{Se}-\text{O}$, and $\text{O}-\text{Se}-\text{O}$ angles are practically identical for both forms, from which it may be concluded that the ring strain is also similar (Table 2). The main differences between the two forms are

Table 2. Selected Bond Lengths (Å) and Angles (deg) for $(\text{SeO}_3)_3$ and $(\text{SeO}_3)_4$

	$(\text{SeO}_3)_3$ ^a	$(\text{SeO}_3)_4$ ^a
$\text{Se}^{\text{VI}}=\text{O}$	1.567(6)–1.582(6)	1.567(6), 1.573(6)
$\text{Se}^{\text{VI}}-\text{O}$	1.755(5)–1.794(6)	1.771(6), 1.778(5)
$\text{Se}^{\text{VI}}\cdots\text{O}$	3.025(6)–3.325(6)	3.126(6), 3.150(6)
$\text{O}=\text{Se}^{\text{VI}}=\text{O}$	125.4(4)–128.2(4)	128.5(3)
$\text{O}-\text{Se}^{\text{VI}}-\text{O}$	97.3(3)–98.8(2)	98.2(3)
$\text{O}=\text{Se}^{\text{VI}}-\text{O}$	103.4(3)–111.8(3)	101.9(3)–110.4(3)
$\text{Se}^{\text{VI}}-\text{O}-\text{Se}^{\text{VI}}$	122.3(3)–124.8(3)	122.4(3)
$\text{O}\cdots\text{Se}^{\text{VI}}\cdots\text{O}$	116.5(3)–126.6(3)	104.8(3)

^aIn case of various values, only the range is given.

the intermolecular interactions. In both forms, two faces of each SeO_4 tetrahedron are capped by an oxygen atom from an oxo group ($\text{O}=\text{Se}$) from another molecule. In $(\text{SeO}_3)_3$, these $\text{Se}\cdots\text{O}$

E

dx.doi.org/10.1021/ic500137z | Inorg. Chem. XXXX, XXX, XXX–XXX

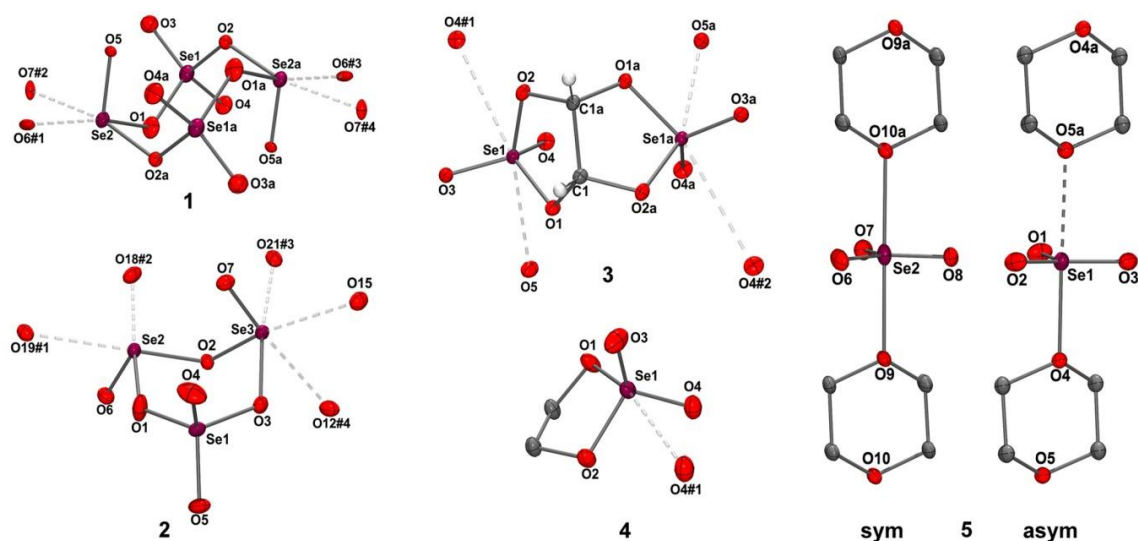


Figure 3. Crystal structures of compounds 1–5 with thermal ellipsoids at 50% probability showing close contacts of the selenium atoms to neighboring oxygen atoms. All hydrogen atoms and the second independent molecule of 2 have been eliminated for clarity. Symmetry codes to generate equivalent atoms for **1** #1: $+x, 1/2 - y, 1/2 + z$, #2: $1 - x, 1 - y, 1 - z$, #3: $-x, 1/2 + y, 1/2 - z - 1 + x, +y, +z$; #4: $1/2 - z - 1 + x, +y, +z$; #5: $1/2 + x, 1/2 - y, -1/2 + z$, #6: $3/2 - x, -1/2 + y, 1/2 - z$, #7: $1 - x, 1 - y, 1 - z$, #8: $+x, -1 + y, +z$; 3 a: $1/2 - x, +y, 1 - z$, #2: $1 - x, 1 - y, 1 - z$, #2 $-1/2 + x, 1 - y, +z$; 4 #1: $1 - x, 1 - y, -z$; 5 **sym** a: $1 + x, +y, +z$; 5 **asym** a: $-1 + x, +y, +z$.

contacts show relatively large variation (3.025 to 3.325 Å), while in $(\text{SeO}_3)_4$, they are smaller (between 3.126 and 3.150 Å) and in the lower half of the former range. On the other hand, the $\text{O}\cdots\text{Se}\cdots\text{O}$ angle in $(\text{SeO}_3)_4$ (104.8°) is smaller than those in $(\text{SeO}_3)_3$ (116.5–126.6°). Thus, it can be suggested that these intermolecular contacts with higher symmetry of the molecule are responsible for the higher stability of the tetrameric form.

Compounds 1–3 crystallize in the monoclinic space groups $P2_1/c$, $P2_1/n$, and $I2/a$, respectively, with one molecule of Se_2O_7 and two dioxane molecules (1), two molecules of Se_3O_7 each solvated by two dioxane molecules (2), and half a molecule of the glyoxal selenate with half a molecule of dioxane in the asymmetric unit (3). Compound 4 crystallizes in the orthorhombic $Pbca$ space group with one molecule of 4 in the asymmetric unit, whereas compound 5 crystallizes in the triclinic $P\bar{1}$ space group with two independent molecules of SeO_3 each solvated by one dioxane molecule in the asymmetric unit (Figure 3, Table 3). In compounds 1 and 2, the interactions of the Se^{IV} atoms with oxygen atoms from dioxane (1 and 2) and the $\text{Se}^{\text{VI}}=\text{O}$ oxo units (only in 2) result in a tetragonal-pyramidal or octahedral coordination. In both compounds, the dioxane molecules coordinate *trans* to the endocyclic oxygen atoms, whereas the oxo group coordinates to the selenium atoms $\text{Se}(3)$ and $\text{Se}(5)$ *trans* to the oxo group. It is noteworthy that in both independent molecules of 2 only one of the Se^{IV} atoms is hexacoordinated, most probably due to the steric hindrance caused by the crystal packing. The $\text{Se}^{\text{IV}}\cdots\text{O}(\text{diox})$ contacts are symmetric and shorter in the case of 1 (2.403 and 2.440 Å) than those observed for 2 (molecule 1 = 2.486–2.618 Å, molecule 2 = 2.435–2.652 Å). The variation of length of these contacts between the two crystallographically different molecules of 2 confirms that these contacts are governed by the crystal packing. The $\text{Se}^{\text{VI}}=\text{O}\cdots\text{Se}^{\text{IV}}$ interactions are with 3.065 and 2.820 Å, significantly longer than the interaction of $\text{Se}^{\text{IV}}\cdots\text{O}(\text{diox})$. The absence of Se^{IV}

atoms in compounds 3–5 allows for the formation of such interactions with the Se^{VI} atoms. As the four directly bonded oxygen atoms adopt tetrahedral geometry around the selenium atoms, these interactions are “capping” one or both faces of this tetrahedron formed by both oxo atoms and one endocyclic oxygen atom. In compound 3, the distances between the dioxane molecules and the Se^{VI} ion are asymmetrical (2.826 and 3.132 Å), whereas the absence of solvating dioxane in 4 results in only one interaction (3.172 Å). These interactions are similar to those observed in $(\text{SeO}_3)_3$ and $(\text{SeO}_3)_4$. In compound 5, the situation is different due to the planarity of the SeO_3 unit, and the coordination of two molecules of dioxane to the SeO_3 monomer results in a trigonal bipyramidal coordination sphere for both independent Se atoms, with the dioxane oxygen atoms in the axial positions. Surprisingly, in case of $\text{Se}(1)$, these contacts are with 2.314 Å, symmetrical, but in case of $\text{Se}(2)$, one dioxane molecule is coordinated far more strongly than the other (2.189 and 2.460 Å). These values are significantly longer than those observed in the adduct $\text{SeO}_3\cdot\text{OEt}_2$ (1.993 Å) and are roughly comparable to those for $\text{SeO}_3\cdot(\text{OME}_2)_2$ (2.240 and 2.272 Å).⁶

In compounds 1–5, $(\text{SeO}_3)_3$, and $(\text{SeO}_3)_4$, all $\text{Se}=\text{O}$ bond lengths fall into a narrow interval of 1.567–1.603 Å, confirming that they are not affected by the oxidation state of the selenium. However, there is a clear difference between the $\text{Se}^{\text{VI}}-\text{O}$ (1.688–1.758 Å) and $\text{Se}^{\text{IV}}-\text{O}$ (1.755–1.958 Å) bond lengths. Particularly, the value for the bond between $\text{Se}(2)$ and $\text{O}(1)$ in the first molecule of 2 is 1.958(2) Å, close to the value for a donor–acceptor bond found in $\text{SeO}_3\cdot\text{OEt}_2$ (1.993 Å), indicating a weak nature of this bond. However, both values are comparable to the sum of covalent radii for selenium and oxygen (1.9 Å). The presence of five-membered rings in compounds 3 and 5 deforms the endocyclic $\text{O}-\text{Se}-\text{O}$ angles to 91.5(1) and 94.4(1)°, respectively. These are slightly smaller than those in $(\text{SeO}_3)_3$ and $(\text{SeO}_3)_4$ (97.3–98.8°) and much less

Table 3. Crystallographic Data and Refinement Details for Compounds 1–5

	1	2	3	4	5
chemical formula	C ₈ H ₁₆ O ₁₄ Se ₄	C ₈ H ₁₆ O ₁₁ Se ₃	C ₆ H ₁₀ O ₁₀ Se ₂	C ₂ H ₄ O ₄ Se	C ₄ H ₈ O ₃ Se
formula weight	652.05	525.09	400.06	171.01	215.06
space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (No. 14)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (No. 14, variant)	<i>I</i> 2/ <i>a</i> (No. 15, variant)	<i>Pbca</i> (No. 61)	<i>P</i> $\bar{1}$ (No. 2)
<i>a</i> /Å	8.380(1)	17.3762(2)	11.9569(4)	8.499(2)	7.3786(3)
<i>b</i> /Å	8.981(1)	10.8301(1)	5.4306(1)	9.246(2)	10.4307(6)
<i>c</i> /Å	12.025(2)	17.5751(2)	17.4707(8)	11.900(2)	10.6527(5)
α /deg	90	90	90	90	118.799(5)
β /deg	96.03(1)	111.016(2)	94.222(5)	90	93.758(4)
γ /deg	90	90	90	90	105.026(4)
<i>V</i> /Å ³	900.0(2)	3087.38(7)	1131.35(7)	935.1(3)	676.11(7)
<i>Z</i>	2	8	4	8	4
<i>T</i> /K	123(2)	123(2)	123(2)	120(2)	123(2)
λ /Å	0.710 73	0.710 73	0.710 73	0.710 73	0.710 73
μ /mm ⁻¹	8.222	7.201	6.583	7.927	5.516
$\rho_{\text{calc.}}$ /g·cm ⁻³	2.406	2.259	2.349	2.429	2.113
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)) ^a	0.0544	0.0179	0.0124	0.0244	0.0218
<i>wR</i> ₂ (all data) ^b	0.0882	0.0394	0.0327	0.0568	0.0551

$$^a R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|, \quad ^b wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum (F_o^2)^2]^{1/2}.$$

obtuse than those in **1** and **2** (105.2–106.4°). The absence of one of the oxo groups on the Se^{IV} atom also reduces the endocyclic O–Se^{IV}–O angles in **1** and **2** to 90.6(3)–94.3(1)°. Because of the short Se=O bond lengths, the observed values for the O=Se=O angles in **1**–**5** belong to a narrow interval of 117.1(1)–121.7(1)°, but they are smaller than those for (SeO₃)₃ and (SeO₃)₄ (125.4–128.5°). Table 4 summarizes selected bond lengths and angles for compounds **1**–**5**.

The Raman spectra of the mixed-valence selenium oxides **1** and **2**, and that of compound **3**, are complicated due to the presence of solvating dioxane molecules. A relatively small number of Raman lines present in the spectra are caused by the symmetry of the dioxane (C_{2h}), which is conserved also in the crystal structure of the solvates **1**–**3**. The comparison of the individual vibrations suggests that, in the case of compounds **1**–**3**, the values for the solvating dioxane molecules differ only slightly from the values for a free dioxane molecule.²⁰

The higher symmetry of the molecule of Se₄O₁₀ in **1** (D_{2h}) compared to a lower symmetry of Se₃O₇ in **2** (ideally C₂, in reality rather C₁ due to different Se^{IV}–O bond lengths) results in a simpler spectrum for **1**, where one can observe the vibration bands at $\tilde{\nu}$ 926 and 994 cm⁻¹, which can be unequivocally assigned to the valence vibrations $\nu_{\text{as}}\text{Se}^{\text{VI}}\text{O}_2$ in the cycle of **1**. The wavenumbers of these bands in Se₃O₇ in **2** ($\tilde{\nu}$ 921 and 987 cm⁻¹) are practically identical. Also in the case of the vibrations $\nu_{\text{as}}\text{Se}^{\text{IV}}\text{O}$ in **1** ($\tilde{\nu}$ 826 cm⁻¹) and **2** ($\tilde{\nu}$ 819 and 824 cm⁻¹) the values show only slight differences. In the spectrum of **2** it is further possible to identify bands belonging to the $\nu_{\text{as}}\text{SeOSe}$ vibrations at $\tilde{\nu}$ 615 and 568 cm⁻¹. The doubling of these bands in **2** is caused by the nonequivalency of the Se^{IV}-containing groups. Also, the symmetry and conformation of Se₃O₇ in **2** is highly different than that observed for Se₃O₇ in Se₃O₇·CH₃NO₂.¹³ The Raman spectra of the cyclic esters **3** and **4** exhibit strong bands at $\tilde{\nu}$ 943 (**3**) and 934 (**4**) cm⁻¹, respectively, belonging to the Se^{VI}O₂ moieties. This is in agreement with the Raman spectra of salts of diselenic acid, where one can observe the $\nu_{\text{as}}\text{SeO}_2$ vibrations in the interval of $\tilde{\nu}$ 940–960 cm⁻¹.²¹ The lines at $\tilde{\nu}$ 638 and 696 cm⁻¹ in the spectrum of **3** belong to the group $\nu\text{SeO}(\text{C})$, as does the most intense line in the spectrum of **4** at $\tilde{\nu}$ 670 cm⁻¹.²² The organic

parts in **3** (O₂CH–CHO₂) and **4** (OCH₂–CH₂O) generate bands between $\tilde{\nu}$ 2856 and 3020 cm⁻¹ (**3**) and $\tilde{\nu}$ 2890 and 3045 cm⁻¹ (**4**) for the valence vibrations of C–H bonds. The deformation vibrations of these organic skeletons in **3** and **4** can be found at $\tilde{\nu}$ 1399 and 1444 cm⁻¹ (**3**) and at $\tilde{\nu}$ 1363, 1452, and 1461 cm⁻¹ (**4**), respectively. Similarly, it was possible to identify the bands for the valence C–O vibrations ($\tilde{\nu}$ 1217, 1283, and 1291 cm⁻¹ in **3** and $\tilde{\nu}$ 1211 and 1228 cm⁻¹ in **4**). The highest symmetry of the molecule of the adduct **5** in the crystal can be only C_s, and thus the Raman spectrum of **5** can contain all 48 normal vibrations. However, due to the presence of a very intense valence vibration of the $\nu_{\text{c}}\text{SeO}_3$ group at $\tilde{\nu}$ 876 cm⁻¹, the intensities of all other vibrations are rather an order of magnitude smaller. Such a strong band was observed in the range of $\tilde{\nu}$ 870–882 cm⁻¹ in all confirmed adducts of SeO₃ with O-donors and can be thus considered as a spectroscopic proof of the formation of such adducts.⁶ Because of the low intensity of the remaining vibrations in the spectra of **5**, the identification of the breathing vibrations of the dioxane ring is quite difficult, and thus it is not possible to elucidate the changes in the electronic structure of the dioxane molecule caused by its coordination to the SeO₃ unit. However, it is possible to observe the band belonging to the $\nu_{\text{c}}\text{COC}$ vibration of dioxane in **5** at $\tilde{\nu}$ 803 cm⁻¹, which is at a significantly lower wavenumber than the one observed for a free dioxane ($\tilde{\nu}$ 835 cm⁻¹). The deformation vibrations ω and τ of the CH₂ groups can be found at $\tilde{\nu}$ 1211 and 1305 cm⁻¹, respectively. The bonding situation in the polymeric structure of **5** is similar to that in the monomeric SeO₃·(OMe₂)₂, which has also the selenium atom in a trigonal bipyramidal environment. However, the Se···O(diox) distances in SeO₃·(OMe₂)₂ are symmetrical (2.24 and 2.27 Å), and the $\nu_{\text{c}}\text{SeO}_3$ vibration can be found at $\tilde{\nu}$ 881 cm⁻¹, whereas in the asymmetric molecule of **5**, the Se···O(diox) distances are 2.19 and 2.46 Å; when averaged, these bonds are identical to those in the symmetric molecule of **5** (2.31 Å) and can be considered weaker than those in SeO₃·(OMe₂)₂, which is in agreement with the observation of a $\nu_{\text{c}}\text{SeO}_3$ vibration in **5** at a lower wavenumber of $\tilde{\nu}$ 876 cm⁻¹.⁶ Table 5 summarizes the most important Raman bands for compounds **1**–**5** (full Raman spectra for these compounds can be found in the Supporting Information).

G

dx.doi.org/10.1021/acs.500137z | Inorg. Chem. XXXX, XXX, XXX–XXX

Table 4. Selected Bond Lengths (Å) and Angles (deg) for Compounds 1–5

	1		2		3		4		5	
	molecule 1		molecule 2		molecule 2		molecule 2		molecule 2	
Se ^{VI} =O	1.588(6)	1.600(6)	1.586(2)	1.590(1)	1.586(2)	1.590(2)	1.584(2)	1.589(2)	1.591(2)	1.596(2)
Se ^{VI} =O	1.582(6)		1.585(1)	1.603(1)	1.587(1)	1.593(1)				
Se ^{VI} -O	1.705(7)	1.735(6)	1.688(2)	1.717(1)	1.702(1)	1.706(1)	1.730(2)	1.732(2)		
Se ^{VI} -O	1.888(6)	1.921(6)	1.796(1)	1.958(2)	1.799(1)	1.924(1)				
C-O(Se)			2.820(2)		3.065(2)		1.465(3)	1.467(3)		
Se...O(Se)			2.436(2)	2.652(1)	2.486(1)	2.618(1)	3.172(2)		2.189(2)	2.461(1)
Se...O(diox)										
O=Se ^{VI} =O	119.7(3)		117.1(1)		117.6(1)		119.0(1)		118.9(1)	121.3(1)
O-Se ^{VI} -O	103.2(3)		106.4(1)		105.2(1)		94.4(1)			
O=Se ^{VI} -O	104.2(3)	111.9(3)	106.0(1)	110.0(1)	105.8(1)	110.5(1)	107.6(1)	112.7(1)		
Se ^{VI} -O-Se ^{VI}	125.6(4)	127.2(3)	122.5(1)	133.4(1)	124.3(1)	130.4(1)				
Se ^{IV} -O-Se ^{IV}			116.1(1)		121.3(1)					
O-Se ^{IV} -O	90.6(3)		92.4(1)	92.6(1)	92.9(1)	94.3(1)				
O=Se ^{IV} -O	101.7(3)	102.9(3)	97.7(1)	101.8(1)	99.2(1)	103.6(1)				
O=Se ^{IV} ...O(diox)	87.8(3)	87.8(3)	83.9(1)	92.1(6)	88.1(1)	89.5(1)			86.9(1)	94.0(1)
O-Se ^{IV} ...O(diox)	90.9(3)	91.9(3)	82.6(1)	86.4(1)	82.5(1)	86.6(1)				
	168.6(3)	169.3(3)	165.9(1)	176.3(1)	166.8(1)	174.3(1)				
O=Se ^{IV} ...O(Se)			175.6(1)		167.7(1)		74.4(1)	76.6(1) ^a		
O-Se ^{IV} ...O(Se)			81.4(1)	81.5(1)	76.0(1)	90.4(1)	70.5(1)	161.9(1) ^a		
O...Se ^{IV} ...O	84.6(2)		84.8(1)	96.2(1)	79.6(1)	96.6(1)	128.2(1) ^a		177.5(1) ^a	

H

^aAngles on Se^{VI} instead of Se^{IV}.

dx.doi.org/10.1021/ic500137z1 Inorg. Chem. XXXX, XXX, XXX–XXX

Table 5. Selected Raman Shifts for Compounds 1–5

	1	2	3 ^{a,b}	4 ^a	5
$\nu_{\text{as}}\text{SeO}_3$					876
$\nu_{\text{as}}\text{Se}^{\text{VI}}\text{O}_2$	924, 926	921, 987	943	934	
$\nu_{\text{as}}\text{Se}^{\text{IV}}\text{O}$	826	819, 824			
$\nu_{\text{as}}\text{SeOSe}$	594, 716	568, 615			
$\nu\text{SeO(C)}$			638, 696	670	
$\nu\text{CH}_{\text{val}}$			2856–3020	2890–3045	
$\nu\text{CH}_{\text{def}}$			1399, 1444	1363, 1452, 1461	
$\nu\text{CO}_{\text{val}}$			1217, 1283, 1291	1211, 1228	

^aVibrations only for the organic residues incorporated in the selenium-containing cycles. ^b $\nu\text{CH}_{\text{val}}$, $\nu\text{CH}_{\text{def}}$.

CONCLUSION

The kinetic control over the reaction of selenium trioxide with dioxane allowed isolation of the first cyclic esters of selenic acid, two different modifications of mixed-valence selenium oxides Se_4O_{10} and *trans*- Se_3O_7 , and the monomeric adduct SeO_3 -diox. Furthermore, it was possible to determine the structure of the unstable modification of selenium trioxide (SeO_3)₃. These results enrich substantively the chemistry of Se^{VI} .

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

Additional crystallographic details and full Raman spectra. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

*E-mail: richtera@fch.vutbr.cz. Fax: (+)420-541-149-361.

*E-mail: vjancik@unam.mx. Fax: (+)52-55-5616-2217. Academic staff from the Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM).

Author Contributions

The manuscript was written through contributions of all authors. All authors have given approval to the final version of the manuscript.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

Mrs. H. Hribova is acknowledged for her technical assistance.

REFERENCES

- (1) Corey, E. J.; Schaefer, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 917–925.
- (2) Periana, R. A.; Taube, D. J.; Gamble, S.; Taube, H.; Satoh, T.; Fujii, H. *Science* **1998**, *280*, 560–564.
- (3) For representative examples see: (a) Wang, J.-J.; Tessier, C.; Holm, R. H. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2979–2988. (b) Drozd, M.; Baran, J.; Pietraszko, A. *Spectrochim. Acta, Part A* **2005**, *61*, 2775–2787. (c) Havlicek, D.; Plocek, J.; Nemeč, I.; Gyepes, R.; Micka, Z. *J. Solid State Chem.* **2000**, *150*, 305–315. (d) Udayakumar, D.; Dan, M.; Rao, C. N. R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1733–1739. (e) Feng, M.-L.; Mao, J.-G. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 5447–5454. (f) Behera, J. N.; Ayi, A. A.; Rao, C. N. R. *Chem. Commun.* **2004**, 968–969.
- (4) (a) Bhabak, K. P.; Mughes, G. *Chem.—Eur. J.* **2009**, *15*, 9846–9854. (b) Iwaoka, M.; Tomada, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2557–2561. (c) Boese, R.; Haas, A.; Herkt, S.; Pryka, M. *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 423–428.
- (5) Hamilton, E. E.; Fanwick, P. E.; Wilker, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3388–3395.
- (6) Richtera, L.; Taraba, J.; Touzin, J. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 716–721.

(7) Schmidt, M.; Wilhelm, I. *Chem. Ber.* **1964**, *97*, 872–875.

(8) Toul, F.; Dostal, K. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1951**, *16*, 531–541.

(9) (a) KUMA Diffraction; KUMA Diffraction: Wrocław, Poland.

(b) KUMA KM-4 Software; KUMA Diffraction: Wrocław, Poland.

(10) SHELX Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. A* **2008**, *64*, 112–122.

(11) SHELXL Hübschle, C. B.; Sheldrick, G. M.; Dittrich, B. *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1281–1284.

(12) (a) Laugier, J.; Bochu, B. *LMGP—Suite of Programs for the Interpretation of X-ray Experiments*; ENSP/Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique: Saint Martin d'Hères, France. <http://www.inpg.fr/LMGP> and <http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/lmgp/>. (b) *Persistence of Vision Raytracer*, Version 3.6; Persistence of Vision Pty. Ltd.: Victoria, Australia, 2004. <http://www.povray.org>. (c) *GIMP 2.8*, The GNU Image Manipulation Program. <http://www.gimp.org>.

(13) Touzin, J.; Kilian, P.; Zak, Z. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 1617–1622.

(14) Born, P.; Kniep, R.; Mootz, D.; Hein, M.; Krebs, B. *Z. Naturforsch. B* **1981**, *36*, 1516–1519.

(15) Zak, Z. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, *460*, 81–85.

(16) Paetzold, R.; Amoulong, H. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1965**, *337*, 225–237.

(17) Mijlhoff, F. C. *Acta Crystallogr.* **1964**, *18*, 795.

(18) Brassington, N. J. *Spectrochim. Acta* **1987**, *43a*, 451–454.

(19) McDonald, W. S.; Cruickshank, D. W. J. *Acta Crystallogr.* **1967**, *22*, 48–51.

(20) (a) Malherbe, F. E.; Bernstein, H. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 4408–4410. (b) Snyder, R. G.; Zerbi, G. *Spectrochim. Acta, Part A* **1967**, *23*, 391–437.

(21) Paetzold, R.; Amoulong, H.; Růžička, A. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1965**, *337*, 278–285.

(22) Paetzold, R.; Amoulong, H. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1962**, *317*, 166–167.

Supporting Information for:

Taming the oxidative power of SeO₃ in 1,4-dioxane, isolation of two new isomers of mixed valence selenium oxides and two unprecedented cyclic esters of selenic acid.

Lukas Richtera,^{a,*} Vojtech Jancik,^{b,*} Diego Martínez-Otero,^b Ales Pokluda,^c Zdirad Zak,^c Jan Taraba,^c and Jiri Touzin^c

^aInstitute of Materials Chemistry, Faculty of Chemistry, Brno University of Technology, Purkynova 118, 612 00 Brno, Czech Republic, ^bCentro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, Carr., Toluca-Atlacomulco Km 14.5, Toluca, Estado de México, 50200, México, ^cDepartment of Chemistry, Masaryk University, Kotlarska 2, CZ-61137 Brno, Czech Republic.

Correspondence email: richtera@fch.vutbr.cz, vjancik@unam.mx

Raman Spectra of obtained compounds:

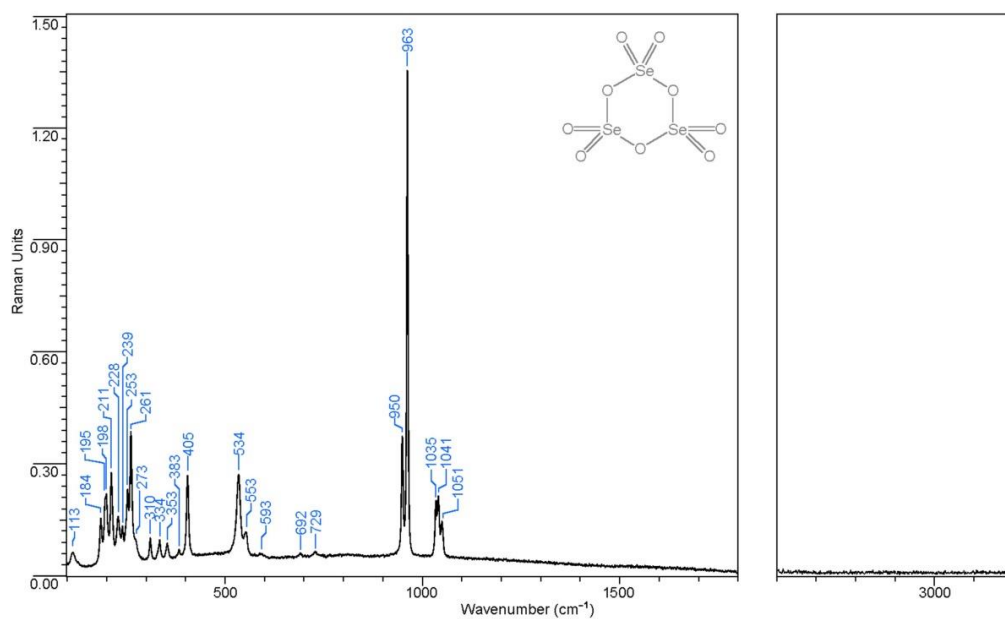


Figure S1: Raman spectrum of $(\text{SeO}_3)_3$ (obtained from a randomly oriented monocrystal).

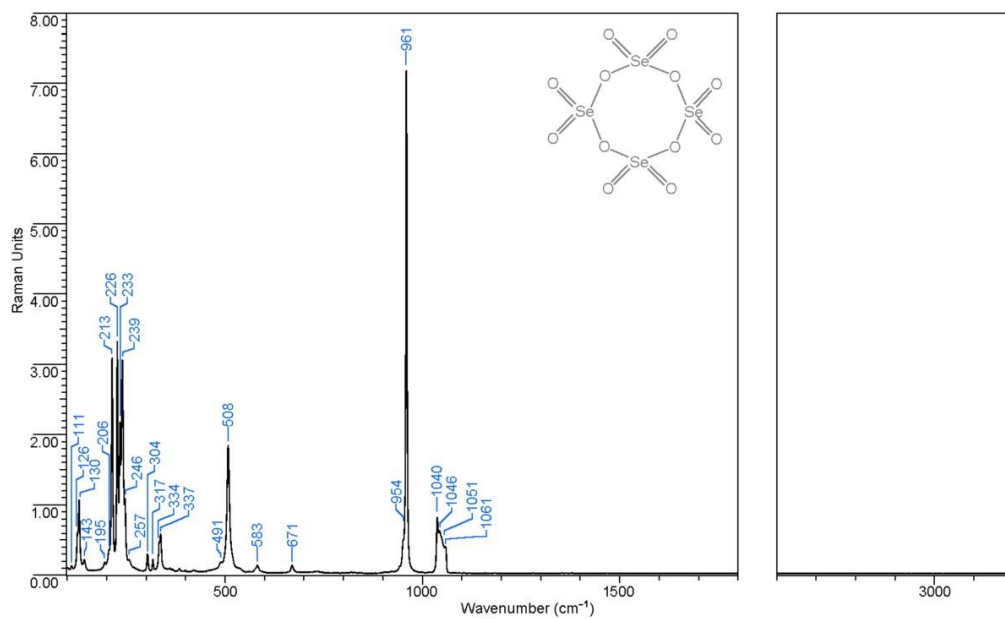


Figure S2: Raman spectrum of $(\text{SeO}_3)_4$ (obtained from a randomly oriented monocrystal).

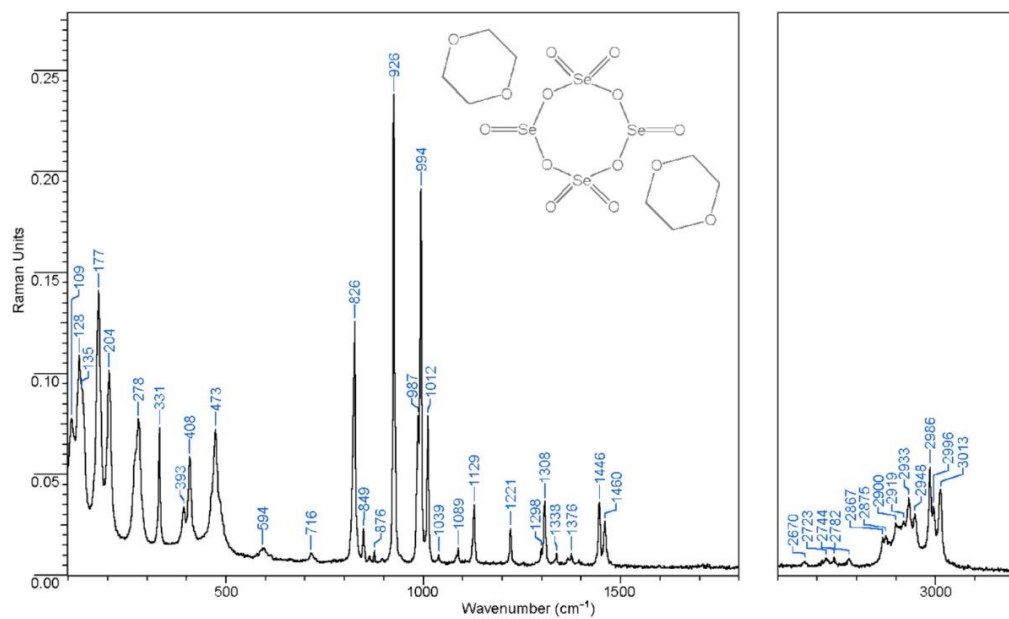


Figure S3: Raman spectrum of compound 1.

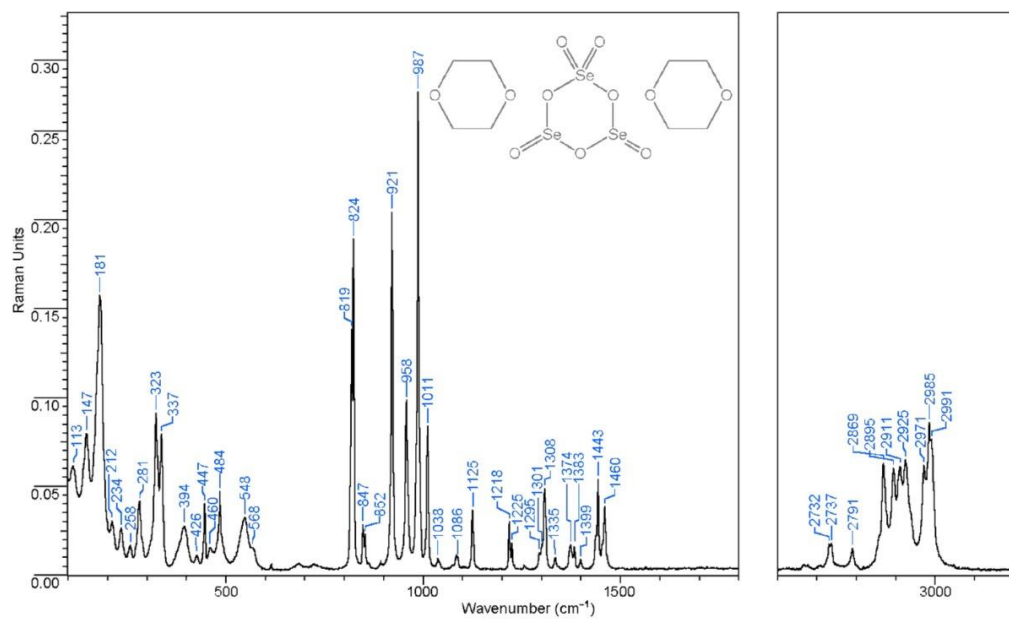


Figure S4: Raman spectrum of compound 2.

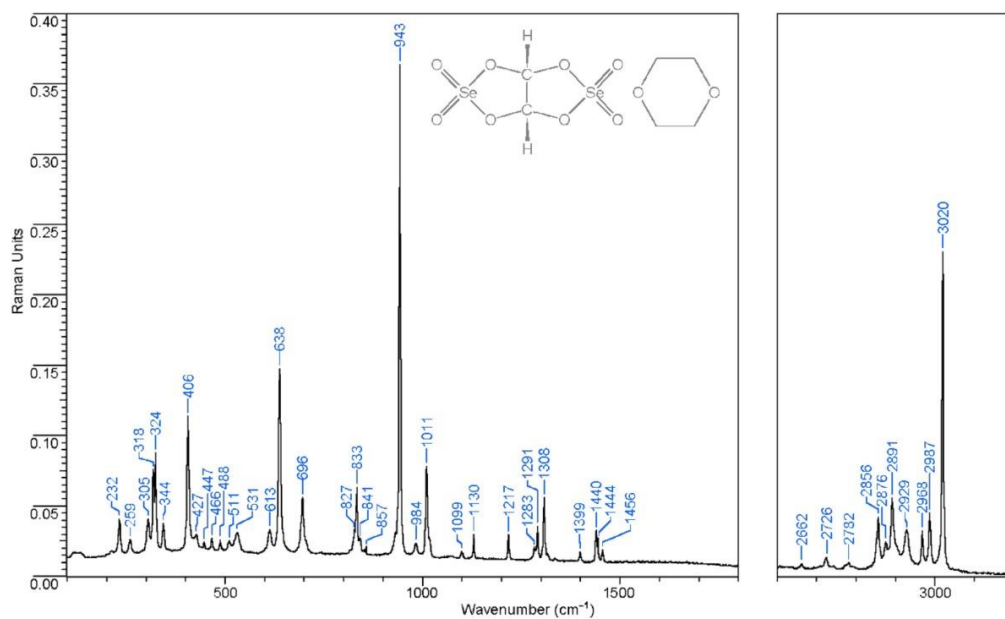


Figure S5: Raman spectrum of compound 3.

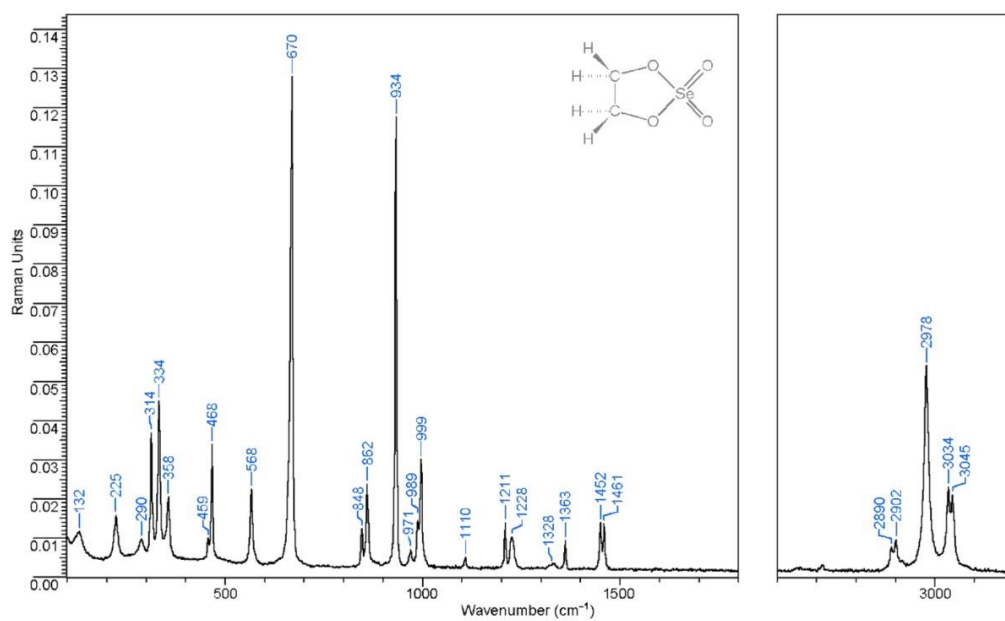


Figure S6: Raman spectrum of compound 4.

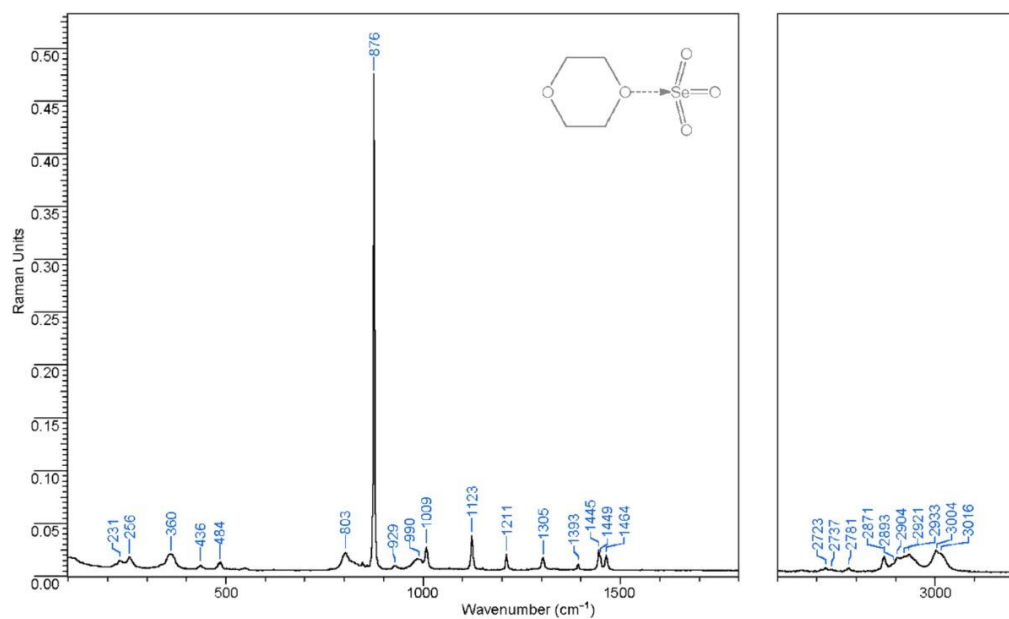


Figure S7: Raman spectrum of compound **5**.

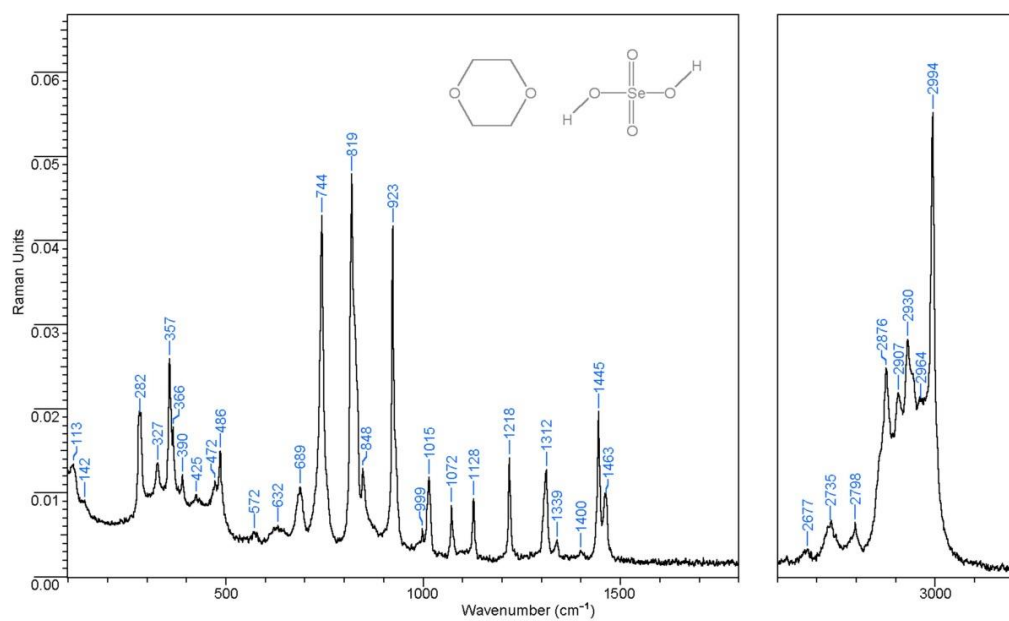
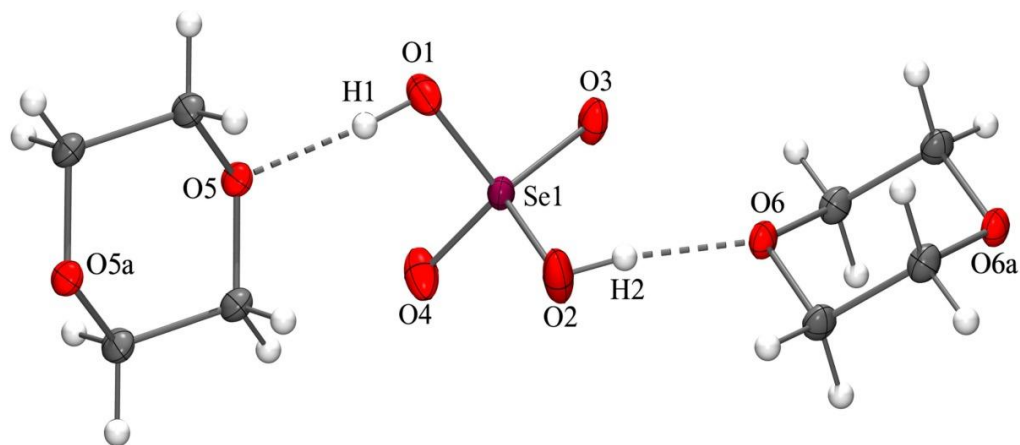


Figure S8: Raman spectrum of compound **H₂SeO₄·diox**.

Table S1: Crystallographic data and refinement details for compounds $\text{H}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{diox}$, $\text{H}_2\text{Se}_2\text{O}_7 \cdot \text{diox}$ and $(\text{SeCl}_4)_4$.

	$\text{H}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{diox}$	$\text{H}_2\text{Se}_2\text{O}_7 \cdot \text{diox}$	$(\text{SeCl}_4)_4$
chemical formula	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_6\text{Se}$	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_9\text{Se}_2$	$\text{Cl}_{16}\text{Se}_4$
formula weight	233.08	360.04	883.04
space group	$P2_1/c$	$P\bar{1}$	$C2/c$
$a/\text{\AA}$	13.6864(6)	5.9908(5)	16.287(3)
$b/\text{\AA}$	7.6063(4)	7.0818(5)	9.765(2)
$c/\text{\AA}$	7.5745(3)	12.2584(8)	14.746(3)
a/deg	90	93.176(5)	90
β/deg	90.885(4)	94.356(6)	117.01(3)
γ/deg	90	98.012(6)	90
$V/\text{\AA}^3$	788.43(6)	512.36(7)	2089.4(9)
Z	4	2	4
T/K	123(2)	150(2)	123(2)
$\lambda/\text{\AA}$	0.71073	0.71073	0.71073
μ, mm^{-1}	4.747	7.247	9.053
$\rho_{\text{calc.}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.964	2.334	2.807
$R_1 (I > 2\sigma(I))^a$	0.0185, 0.0474	0.0190, 0.0413	0.0481, 0.1367
$wR_2 (\text{all data})^b$	0.0197, 0.0479	0.0232, 0.0430	0.0493, 0.1379

^a $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$, ^b $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum (F_o^2)^2]^{1/2}$.

**Figure S9:** Crystal structure of compound $\text{H}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{diox}$ with thermal ellipsoids at 50% probability. Symmetry codes to generate equivalent atoms: $-x, -y, 1-z$; $1-x, 1-y, 2-z$.

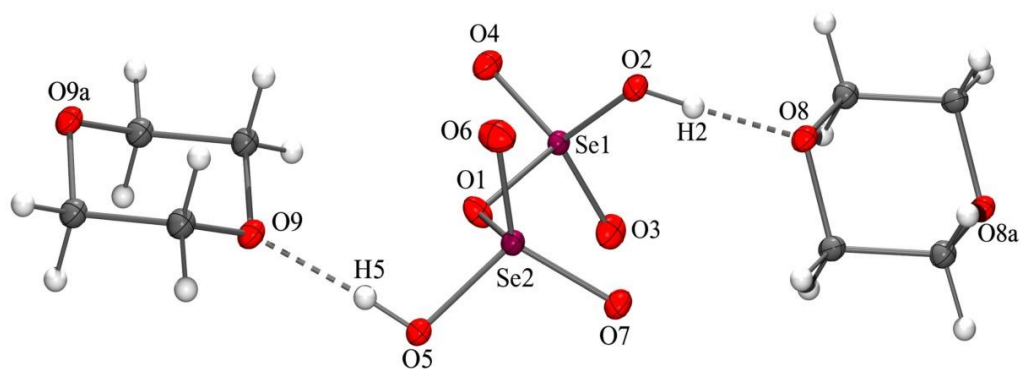


Figure S10: Crystal structure of compound $\text{H}_2\text{Se}_2\text{O}_7$ -diox with thermal ellipsoids at 50% probability. Symmetry codes to generate equivalent atoms: $-x, 1-y, -z$; $1-x, 1-y, 1-z$.

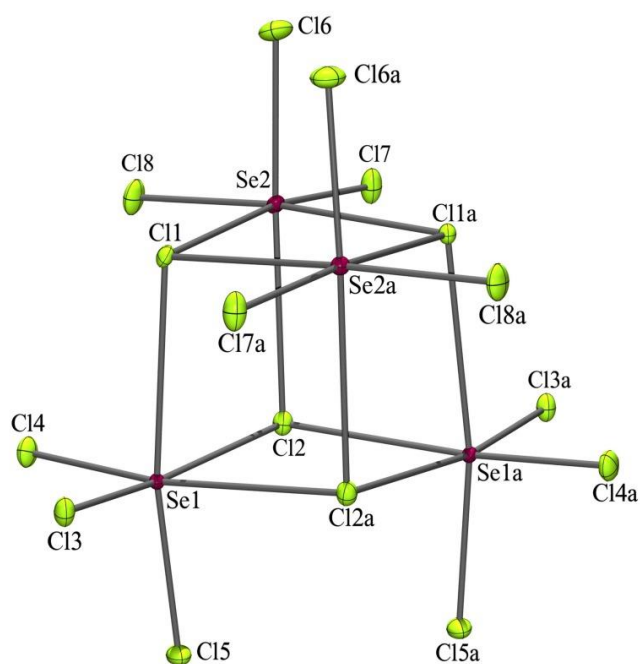


Figure S11: Crystal structure of compound $(\text{SeCl}_4)_4$ with thermal ellipsoids at 50% probability. Symmetry code to generate equivalent atoms: $-x, y, \frac{3}{2}-z$.

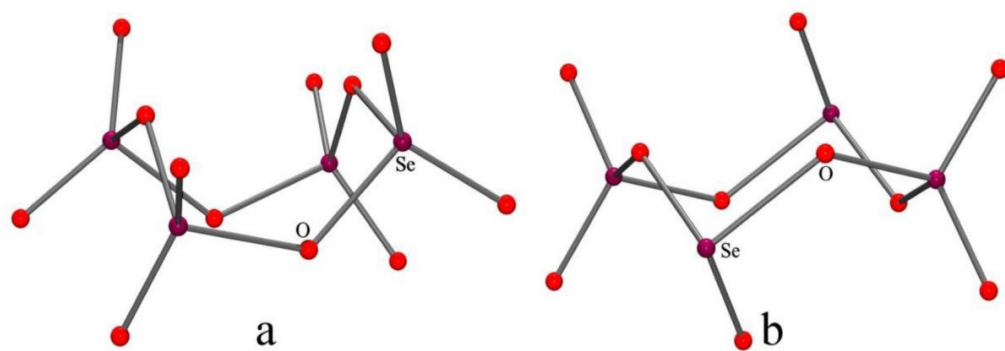


Figure S12: Comparison of the conformation of the eight-membered rings in $(\text{SeO}_3)_4$ (a) and **1** (b).

Příloha III

Synthesis and Crystal Structure of the First Selenonyl Bis(carboxylate) $\text{SeO}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$

Richtera, Lukáš – Jančík, Vojtěch – Barroso-Flores, Joaquin – Nykel, Petr – Toužín,
Jiří – Taraba, Jan

European Journal of Inorganic Chemistry (2015) 18, 2923–2927.

DOI:10.1002/ejic.201500271

Synthesis and Crystal Structure of the First Selenonyl Bis(carboxylate) $\text{SeO}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$

Lukas Richtera,^{*,[a,b]} Vojtech Jancik,^{*,[c]} Joaquín Barroso-Flores,^[c]
Petr Nykel,^[d] Jiri Touzin,^[d] and Jan Taraba^[d]

Keywords: Main group elements / Selenium / Structure elucidation / Hirschfeld surface

Analytically pure selenonyl bis(acetate) $\text{SeO}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$ was prepared by the reaction of SeO_3 with a stoichiometric amount of acetic anhydride in nitromethane; it crystallizes in the monoclinic $P2_1/n$ space group with one molecule in the asymmetric unit and $a = 5.2044(1) \text{ \AA}$, $b = 21.6580(5) \text{ \AA}$, $c =$

$6.7074(2) \text{ \AA}$, and $\beta = 93.628(2)^\circ$. The selenium atom binds to two oxo groups and two acetate anions in a distorted tetrahedral geometry. Analysis of the Hirschfeld surface indicated the presence of numerous C–H \cdots O interactions.

Introduction

The d block (or Scandide) contraction observed in the fourth period main group elements is caused by poor shielding of the 10 extra protons in the nuclei by the fully occupied d orbitals. As a result, the 4s orbital is also attracted more closely to the nuclei, which thus lowers its energy. This results in the so-called “inert electron pair effect” and is the reason why these fourth period p block elements resist reaching the maximum possible oxidation state. In the case of selenium, this can be demonstrated by difficulties in obtaining any species in the oxidation state of VI, by strong oxidizing agents other than F_2 , KMnO_4 , and concentrated H_2O_2 . However, no oxidizing agent is able to convert SeO_2 into SeO_3 , which can only be prepared by careful dehydration of H_2SeO_4 by using P_4O_{10} . In this case, the inert electron pair effect is so strong that the standard enthalpy change (ΔH°) for the decomposition of SeO_3 into SeO_2 and $1/2 \text{ O}_2$ is -46 kJ mol^{-1} , which effectively converts SeO_3 into a very potent oxidizing agent.^[1] In light of these facts, it is not surprising that Se^{VI} derivatives are rather unstable in the presence of organic materials and any such combination

usually results in an explosion. Thus, the preparation of SeO_3 adducts^[2,3] or its derivatives, such as salts of the selenonyl dication SeO_2^{2+} , is quite challenging, and in fact, up to date, SeO_2F_2 is the only known stable selenonyl salt.^[4] This represents the general state of the chemistry of Se^{VI} , which is restricted mainly to the study of selenic acid salts and contrasts with the abundant knowledge regarding the chemistry of S^{VI} .^[1,5] Furthermore, we recently showed that careful selection of the solvent or reaction temperature allows stabilization of organic derivatives with Se^{VI} , such as ethylene selenate or glyoxal diselenate.^[3] The isolation of these species prompted us to investigate the possibility of stabilizing selenonyl derivatives of organic acids, namely, acetic acid. The reaction of SeO_3 with acetic anhydride was originally investigated by Schmidt and Wilhelm, but only redox species were obtained and the desired selenonyl bis(acetate) $\text{SeO}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$ (**1**) was not observed.^[6] This is in striking contrast with the report on the mixed acetyl sulfate in 1926 by van Peski and the preparation of bis(acetylsulfate) in 1980 by Montoneri et al.^[7] However, strict control of the reaction conditions between SeO_3 and acetic anhydride together with the use of an inert solvent allowed isolation of **1** in quantitative yield.

Results and Discussion

The reaction of SeO_3 with an excess amount of acetic anhydride at -78°C resulted in a colorless solution. Warming this solution to -50°C resulted in the deposition of colorless crystals of desired $\text{SeO}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$ (**1**). The reaction probably starts by coordination of a molecule of acetic anhydride to selenium oxide with the formation of an acetic anhydride $\cdot\text{SeO}_3$ adduct, which rearranges into the selenonyl bis(acetate), as it is not stable (Scheme 1).

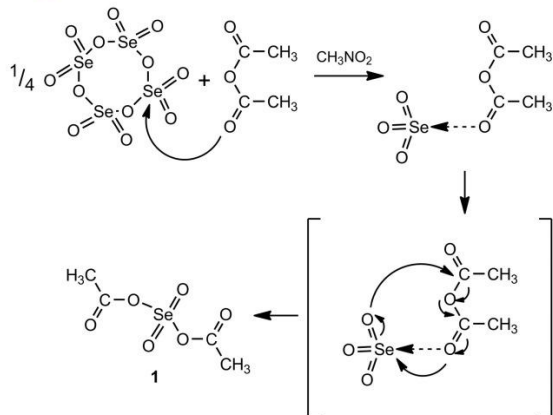
[a] Department of Chemistry and Biochemistry, Faculty of Agronomy, Mendel University in Brno, Zemedelska 1, 61300 Brno, Czech Republic
E-mail: richtera@mendelu.cz

[b] Central European Institute of Technology, Brno University of Technology, Technicka 3058/10, 61600 Brno, Czech Republic

[c] Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, Carr. Toluca-Atlaconmulco Km 14.5, Toluca, Estado de México 50200, México
E-mail: vjancik@unam.mx
http://www.cciqs.uaemex.mx/index.php?option=com_content&view=article&id=67&Itemid=66

[d] Department of Chemistry, Masaryk University, Kotlarska 2, 61137 Brno, Czech Republic

Supporting information for this article is available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/ejic.201500271>.

Scheme 1. Synthesis of compound **1**.

However, isolation of **1** is not easy and it is always contaminated by residual acetic anhydride. This contamination causes rapid decomposition of **1** at temperatures above $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$. It was not possible to eliminate these trace amounts of acetic anhydride, even if the sample was kept for several hours under high vacuum. To overcome this problem, we used nitromethane as the reaction medium owing to its partial inertness towards SeO_3 .^[8] The addition of a stoichiometric amount of acetic anhydride into a solution of SeO_3 in nitromethane at $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ and subsequent elimination of the solvent led to the isolation of analytically pure **1** in quantitative yield. Furthermore, it was possible to measure the ^1H NMR, ^{13}C NMR, and ^{77}Se NMR spectra of a diluted nitromethane solution of **1** in a coaxial arrangement with $[\text{D}_6]$ acetone between the walls of the two tubes. In the ^1H NMR spectrum of **1**, the three protons of the methyl group generate a singlet at $\delta = 2.43$ ppm, whereas in the ^{13}C NMR spectrum, five signals are observed at $\delta = 62.9$ (nitromethane), 29.8 and 206.6 ($[\text{D}_6]$ acetone), 19.5 (CH_3 of **1**), and 167.6 ppm (O_2C in **1**). The ^{77}Se NMR spectrum of **1** contains a singlet at $\delta = 979.8$ ppm. Compound **1** is stable under an inert atmosphere until $35.6\text{ }^{\circ}\text{C}$, at which point it melts with decomposition to form a red oily liquid; upon further heating, it transforms into, among others, a small amount of solid, which was identified as SeO_2 . The exothermic decomposition of **1** in a warm solution (above $20\text{ }^{\circ}\text{C}$) is accompanied by vivid evolution of gaseous subproducts identified by IR spectroscopy as CO_2 (major), CO (minor), and COSe (trace). Formation of elemental selenium was also observed. However, pure **1** is stable for several weeks if stored below $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$. The Raman spectrum of **1** is dominated by lines at $\tilde{\nu}$ 571 and 940 cm^{-1} belonging to the ν_s SeOC and ν_s SeO_2 vibrations. The corresponding asymmetric vibrations are slightly lower in intensity and are found at $\tilde{\nu}$ 701 and 712 (ν_{as} SeOC) and 994 cm^{-1} (ν_{as} SeO_2), respectively. Weaker bands at $\tilde{\nu}$ 1772 and 1805 cm^{-1} belong to the ν $\text{C}=\text{O}$ vibrations.

Prismatic single crystals of **1** of sufficient quality for X-ray diffraction studies were obtained directly from the reac-

tion mixture at $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Compound **1** crystallizes in the monoclinic $P2_1/n$ space group with one molecule in the asymmetric unit (Figure 1).

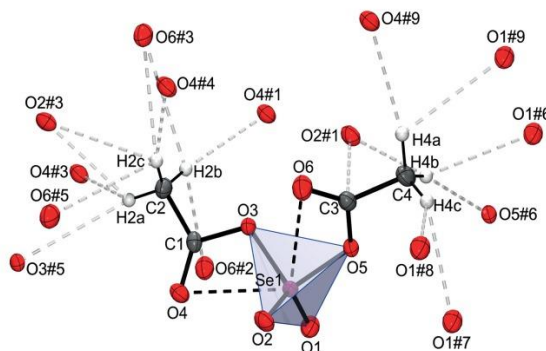


Figure 1. Molecular structure of **1** with thermal ellipsoids set at the 50% probability level showing $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ and $\text{C}(\text{sp}^2)\cdots\text{O}$ close contacts. Symmetry codes to generate equivalent positions: #1 $x-1, y, z$; #2 $x, y, z+1$; #3 $x-1/2, 1/2-y, 1/2+z$; #4 $x-1/2, 1/2-y, z-1/2$; #5 $1/2+x, 1/2-y, 1/2+z$; #6 $-x, -y, 1-z$; #7 $1-x, -y, 1-z$; #8 $x, y, z-1$; and #9 $x-1, y, z-1$.

The crystallographic information for **1** is detailed in Table 1; selected bond lengths and angles are listed in Table 2. Compound **1** crystallizes as a discrete molecule with the selenium atom bound to two oxo and two acetate groups in a highly distorted tetrahedral fashion. Furthermore, both $\text{Se}=\text{O}$ distances are 1.583(1) Å, whereas the $\text{Se}-\text{O}$ bonds from the acetate groups correspond to 1.770(1) and 1.751(1) Å. The $\text{O}-\text{Se}-\text{O}$ angles are in a range of $96.5(1)$ to $122.0(1)^{\circ}$. The widest angle is, as expected, between the two oxo groups owing to the short $\text{Se}=\text{O}$ distances and the surface charge of the oxygen atoms.

On the other hand, the smallest $\text{O}-\text{Se}-\text{O}$ angle [$96.5(1)^{\circ}$] can be found between the oxygen atoms from the acetate moieties and is more obtuse than that in the seleninyl bis(acetate) $\text{Se}^{\text{IV}}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$ [$87.5(4)^{\circ}$].^[9] The $\text{Se}=\text{O}$ and $\text{Se}-\text{O}$ distances are comparable to those in the trimeric and tetrameric forms of SeO_3 [$\text{Se}=\text{O}$ 1.567(6)–1.582(6) Å, $\text{Se}-\text{O}$ 1.755(5)–1.794(6) Å], related Se^{IV} species [$\text{Se}^{\text{IV}}-\text{O}$ 1.755(5)–1.794(6) Å], related Se^{VI} species [$\text{Se}=\text{O}$ 1.584(2)–1.600(6) Å, $\text{Se}^{\text{VI}}-\text{O}$ 1.688(2)–1.772(1) Å], and the seleninyl bis(acetate) $\text{Se}^{\text{IV}}\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$ [$\text{Se}=\text{O}$ 1.575(9) Å, $\text{Se}-\text{O}$ 1.832(8) and 1.847(9) Å, and $\text{Se}\cdots\text{O}$ separations of 2.637(9) and 2.814(7) Å].^[2,3,7,9] The $\text{O}=\text{Se}=\text{O}$ angle is slightly more obtuse than that in related Se^{VI} species [$117.1(1)$ – $121.7(1)^{\circ}$] but smaller than that in both forms of SeO_3 (125.4 – 128.5°). The acetate group is formally bonded in a η^1 mode to the selenium atom, but the $\text{C}=\text{O}$ oxygen atoms are involved in weak electrostatic interactions with the selenium center. However, these interactions are not identical, as evidenced by the $\text{Se}\cdots\text{O}$ separations of 2.787(1) and 2.933(1) Å and the $\text{C}-\text{O}\cdots\text{Se}$ angles of $113.9(1)$ and $119.1(1)^{\circ}$.^[3] The $\text{O}\cdots\text{Se}$ separations are significantly longer than those in the SeO_3 adducts $\text{SeO}_3\cdot 2\text{OME}_2$ (2.240 and 2.272 Å), $\text{SeO}_3\cdot \text{OEt}_2$ (1.993 Å), and $\text{SeO}_3\cdot 1,4$ -dioxane (2.189–2.460 Å) but are

Table 1. Details of the X-ray data collection and structure refinement for selenonyl bis(acetate) **1**.

1	
Empirical formula	C ₄ H ₆ O ₆ Se
Formula mass	229.05
<i>T</i> [K]	153(2)
Crystal size [mm ³]	0.10 × 0.10 × 0.03
Crystal description	colorless prism
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	5.2044(1)
<i>b</i> [Å]	21.6580(5)
<i>c</i> [Å]	6.7074(2)
β [°]	93.628(2)
<i>V</i> [Å ³]	754.52(3)
<i>Z</i>	4
ρ_{calc} [g cm ⁻³]	2.016
μ [mm ⁻¹]	4.959
<i>F</i> (000)	448
θ range [°]	3.578 to 25.251
Index ranges	$-6 \leq h \leq 5$ $-25 \leq k \leq 25$ $-8 \leq l \leq 5$
Reflections collected	5162
Reflections unique	1362 (<i>R</i> _{int} = 0.0171)
GOOF on <i>F</i> ²	1.049
<i>R</i> ₁ , ^[a] <i>wR</i> ₂ , ^[b] [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0166, 0.0370
<i>R</i> ₁ , ^[a] <i>wR</i> ₂ , ^[b] (all data)	0.0199, 0.0379
Largest diff. peak/hole [e Å ⁻³]	0.269/−0.295

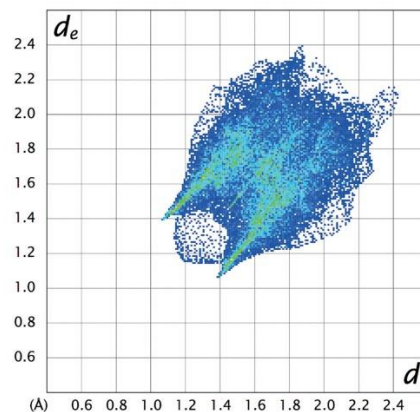
$$[a] R_1 = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}, [b] wR_2 = \frac{[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum (F_o^2)^2]^{1/2}}$$

Table 2. Selected bond lengths and angles for **1**.

Bond lengths [Å]			
Se1–O1	1.583(1)	Se1...O6	2.933(1)
Se1–O2	1.583(1)	O3–C1	1.407(2)
Se1–O3	1.770(1)	O5–C3	1.418(2)
Se1–O5	1.751(1)	O4=C1	1.196(2)
Se1...O4	2.787(1)	O6=C2	1.184(2)
Bond angles [°]			
O1–Se1–O2	122.0(1)	O2–Se1–O3	112.0(1)
O1–Se1–O3	109.0(1)	O2–Se1–O5	110.4(1)
O1–Se1–O5	103.5(1)	O5–Se1–O3	96.5 (1)
C1–O3–Se1	113.9(1)	O3–C1–O4	120.1(2)
C3–O5–Se1	119.1(1)	O5–C3–O6	121.3(2)

shorter or comparable to the Se^{VI}...O interactions between the selenium atom and 1,4-dioxane in the glyoxaldiselenate [2.826(1) and 3.132(1) Å] and ethyleneselenate [3.172(2) Å].^[2] The first acetate unit [O3–C1(C2)=O4] is bonded more strongly to the selenium atom than the other one, and this difference affects the number of hydrogen atoms involved in C–H...O interactions with the C=O groups. Thus, the first acetate moiety acts rather as an acceptor, as the oxo group interacts with three hydrogen atoms (H2b, H2c, and H4a) from three different acetate units, whereas in the second acetate moiety, H4a binds to the C=O oxygen atom from the first acetate moiety and weakly to the Se=O oxo group, H4b to two Se=O and one C=O oxygen atom, and finally H4c bridges two Se=O groups. The Hirschfeld surface was calculated for **1** to properly analyze these contacts.^[10,11]

The fingerprint of the surface can be found in Figure 2 and demonstrates clearly the importance of these interactions on the packing of **1** in the solid state. It is noteworthy that one of the Se=O bonds is almost perpendicular to the plane of the carboxylate unit [Se1=O2...C3 159.9(1)°] and that the O...C separation of 2.952 Å is smaller than the sum of the van der Waals radii for oxygen and carbon (3.22 Å), which suggests an interaction between these two fragments.^[12]

Figure 2. The fingerprint of the Hirschfeld surface of **1** showing the regions of C–H...O interactions. The parameters *d*_i and *d*_e represent the inside and outside distances of the atoms from the Hirschfeld surface, respectively.

A single molecule of **1** was optimized by using DFT calculations at the PBE/PBE/LANL2DZ level of theory. However, upon optimization the bonding conditions changed drastically, as the acetate ions dissociated, and this was evidenced by Se–O separations that were 0.2 Å longer (1.95 and 1.97 Å). This model was used to calculate the Raman spectrum, but a blueshift of almost all the bands was observed for the optimized structure, as was a general loss of Se–O(acetate) bands owing to the loss of coordination. Thus, we repeated the calculations at the same level of theory with the crystallographic conformation of the molecule. A better agreement between the theoretical and experimental Raman spectra was obtained. However, also in this case, there were still some inconsistencies. This is not surprising taking into account the amount of intermolecular interactions observed in the solid state between the molecules. Thus, a third calculation was performed on a cluster of four molecules from the same unit cell. In this case, excellent agreement between the experimental and theoretical spectra was achieved by using only one scaling factor of 0.8, which was obtained directly from our calculations.^[13]

Conclusions

Despite the low stability of Se^{VI} species in the presence of organic material, by careful control of the reaction conditions and by using an inert solvent it was possible to sta-

bilize the first selenonyl dicarboxylate $\text{SeO}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$. The diacetate is stable under an inert atmosphere up to about 30 °C, at which point it melts with decomposition. In the solid state, the compound presents several different contacts including $\text{O}\cdots\text{Se}$, $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$, and $\text{S}=\text{O}\cdots\text{C}_{(\text{sp}^2)}$. Theoretical calculations confirmed the low stability of **1**, as upon optimization the acetate moieties dissociated completely.

Experimental Section

General Methods: All reactions reported in this paper, including the preparation of SeO_3 , feature a high risk of explosion and thus proper precautions should be taken. Thus, all reactions were performed behind a blast shield, and if the formation of a yellowish color was observed during the reaction, the students retracted to a safe distance immediately. All reactions were performed in Schlenk flasks or Schlenk tubes with Teflon valves dried at 150 °C for at least 24 h. The solvents were added by oven-dried glass pipette or were vacuum transferred. ^1H NMR, ^{13}C NMR, and ^{77}Se NMR spectra were recorded with a Bruker Avance 500 DRX spectrometer in a coaxial system with $[\text{D}_6]$ acetone as locking agent. ^1H and ^{13}C chemical shifts are referenced to tetramethylsilane, whereas Me_2Se was used as a standard for ^{77}Se NMR spectroscopy. The Raman spectrum was recorded with a Raman module FRA 106/S connected with Bruker IFS 55 Equinox spectrometer. The sample was measured directly in a Schlenk tube by using the 1064 nm line of a 350 mW Nd:YAG laser. IR spectra of the gaseous decomposition products were measured in gas cells with a Bruker IFS 28 spectrometer in the interval of 400–4000 cm^{-1} . The melting point was measured with Nagema PHMK 05 Boettius melting point apparatus in a sealed glass capillary; it is the result of three measurements, which differed by less than 1 °C. Owing to the risk of explosion of the solid sample, MS spectra and elemental analysis were not performed.

Preparation of SeO_3 and Purification of Used Solvents

SeO_3 : Anhydrous selenic acid (20 mL) was distributed evenly over P_4O_{10} (60 g) in a large grease-free sublimation apparatus. After 4 h, the sublimation was started, and crude SeO_3 sublimed at 160 °C in a dynamic vacuum. The crude product was slowly resublimed at 120 °C. Pure SeO_3 is highly hygroscopic; thus, it should be always sublimed prior to use.

Nitromethane: Nitromethane p.a. (Aldrich) was stored for 2 days with occasional shaking over concentrated sulfuric acid (150 mL per 1 L of nitromethane). After decantation, the solvent was washed first with water, then with a solution of sodium carbonate, and finally again with water. Subsequently, the solvent was stored for several days over calcium chloride and distilled. The distillate was heated at reflux for 1–2 h with calcium hydride, and finally, it was distilled again and stored over 4 Å molecular sieves in the dark.

Acetic anhydride: Acetic anhydride p.a. (Aldrich) was predried by storing for several days over sodium wire; it was then distilled over P_4O_{10} (2×), decanted, and distilled under reduced pressure into a dry storage flask.

Compound 1: SeO_3 (0.30 g, 2.36 mmol) was placed in a Schlenk tube and dissolved in nitromethane (2.38 mL) at –78 °C. Subsequently, acetic anhydride (0.22 mL, 2.36 mmol) was slowly added at –20 °C. After stirring the mixture for 5 min below –20 °C, nitromethane was removed under reduced pressure, holding the temperature below –10 °C. Compound **1** was obtained as fine white needles in quantitative yield (0.52 g), m.p. 35.6 °C (dec.). ^1H NMR

(500.13 MHz, nitromethane/ $[\text{D}_6]$ acetone, 20 °C): δ = 2.43 (s, 6 H, CH_3) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.76 MHz, nitromethane/ $[\text{D}_6]$ acetone, 20 °C): δ = 19.5 (O_2CCH_3), 167.6 (O_2CCH_3) ppm. ^{77}Se NMR (95.38 MHz, nitromethane/ $[\text{D}_6]$ acetone, 20 °C): δ = 979.8 ppm. Raman: $\tilde{\nu}$ 115 (w), 147 (vw), 225 (w), 263 (w), 292 (m), 305 (m), 326 (w), 355 (vw), 377 (vw), 571 (vs), 593 (w), 701 (m), 712 (vw, sh.), 790 (vw), 835 (vw), 916 (vw), 940 (vs), 994 (w), 1016 (w), 1046 (vw), 1170 (vw), 1368 (vw), 1433 (vw), 1772 (vw), 1805 (w), 2942 (s), 2998 (vw), 3039 (vw) cm^{-1} .

Suitable single crystals of **1** were harvested under an inert atmosphere and placed in cold perfluoropolyether. A selected crystal was mounted on a glass pin and placed immediately in the protective stream of cold nitrogen (–153 °C) in the diffractometer. Diffraction data were collected with a KUMA KM-4 four-circle diffractometer^[14] with the use of Mo-K_α radiation (λ = 0.71073 Å). Structures were solved by dual methods (SHELXT^[15]) and refined against all data by full-matrix least-squares on F^2 ^[16] by using SHEXIE GUI^[17]. Hydrogen atoms of the C–H bonds were placed in idealized positions and were refined with U_{iso} tied to the parent atom. The molecular graphics were prepared by using GRETEP, POV-RAY, and GIMP.^[18] CCDC-1053278 contains the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Computational Details: DFT calculations were performed on compound **1** at the PBEPBE/LANL2DZ level of theory with the use of the Gaussian09 Rev.D01 suite of programs.^[19] Raman spectra were calculated for the single selenonyl acetate molecule as well as for the unit cell composed of four molecules at their crystallographic conformations. Additionally, a geometry optimization was performed for a single molecule and the Raman spectra were calculated. A scaling factor of 0.80 was found to suit properly the adjustment of the calculated bands to the experimental ones across the spectrum.

Supporting Information (see footnote on the first page of this article): Raman and IR spectra and computational details.

Acknowledgments

The authors thank the Dirección General de Cómputo y de Tecnologías de Información y Comunicación de la Universidad Nacional Autónoma de México (DG TIC-UNAM) for granting access to their supercomputing facilities known as “Miztli”.

- [1] a) N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2nd ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, UK, **1998**, chapter 16, p. 747–788; b) J. E. Huheey, C. L. Huheey, *J. Chem. Educ.* **1972**, *49*, 227–230.
- [2] L. Richtera, J. Taraba, J. Touzin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 716–721.
- [3] L. Richtera, V. Jancik, D. Martínez-Otero, A. Pokluda, Z. Zak, J. Taraba, J. Touzin, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 6569–6577.
- [4] H. Oberhammer, K. Seppelt, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2226–2229.
- [5] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2nd ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, UK, **1998**, ch. 15, p. 645–746.
- [6] M. Schmidt, I. Wilhelm, *Chem. Ber.* **1964**, *97*, 872–875.
- [7] a) A. J. van Peski, *Recl. Trav. Chim.* **1921**, *40*, 103–118; b) E. Montoneri, E. Tempesti, L. Giuffrè, A. Castoldi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1980**, 662–667.
- [8] J. Touzin, P. Kilian, Z. Zak, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 1617–1622.

- [9] R. Khapoor, P. Wadhawan, P. Kapoor, J. F. Sawyer, *Can. J. Chem.* **1988**, *66*, 2367–2374.
- [10] J. J. McKinnon, M. A. Spackman, A. S. Mitchell, *Acta Crystallogr., Sect. B* **2004**, *60*, 627–668.
- [11] F. L. Hirshfeld, *Theor. Chim. Acta* **1977**, *44*, 129–138.
- [12] B. Cordero, V. Gómez, A. E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán, S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2008**, 2832–2838.
- [13] Calculated vibrational frequencies need to be scaled, as the electronic structure calculation is only approximated. A full relativistic configurations interaction calculation would be needed. Also, the potential energy surface lacks the anharmonic contributions to the calculation of vibrational levels.
- [14] *KUMA Diffraction*, Al. Akacjowa 15b, 53–122 Wrocław, Poland.
- [15] G. Sheldrick, *SHELXT, Program for Structure Solution*, University of Göttingen, Germany, **2014**.
- [16] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* **2008**, *64*, 112–122.
- [17] C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1281–1284.
- [18] a) LMGP-Suite of Programs for the Interpretation of X-ray Experiments: J. Laugier, B. Bochu, ENSP/Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique, BP 46, 38042 Saint Martin d'Hères, France; <http://www.inpg.fr/LMGP> and <http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/lmgp/>; b) Persistence of Vision Ray-tracer (version 3.6), Persistence of Vision Pty. Ltd. (2004) <http://www.povray.org>; c) *GIMP*, v. 2.8, GNU image manipulation program; <http://www.gimp.org>.
- [19] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Gaussian 09*, revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, **2009**.

Received: March 11, 2015
Published Online: ■

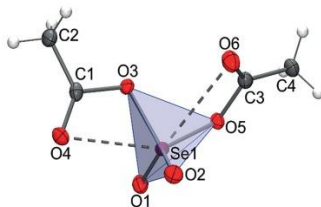
Selenium Compounds

L. Richtera,* V. Jancik,* J. Barroso-Flores, P. Nykel, J. Touzin, J. Taraba 1–6



Synthesis and Crystal Structure of the First Selenonyl Bis(carboxylate) $\text{SeO}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$ 2

Keywords: Main group elements / Selenium / Structure elucidation / Hirschfeld surface



The selenonyl bis(acetate) $\text{SeO}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$ can be prepared from the reaction of SeO_3 with acetic anhydride and represents the first case of a selenonyl carboxylate. The compound is characterized by multinuclear NMR and Raman spectroscopy, and its molecular structure is determined by single-crystal X-ray diffraction.

SUPPORTING INFORMATION

DOI: 10.1002/ejic.201500271

Title: Synthesis and Crystal Structure of the First Selenonyl Bis(carboxylate) $\text{SeO}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$

Author(s): Lukas Richtera,* Vojtech Jancik,* Joaquín Barroso-Flores, Petr Nykel, Jiri Touzin, Jan Taraba

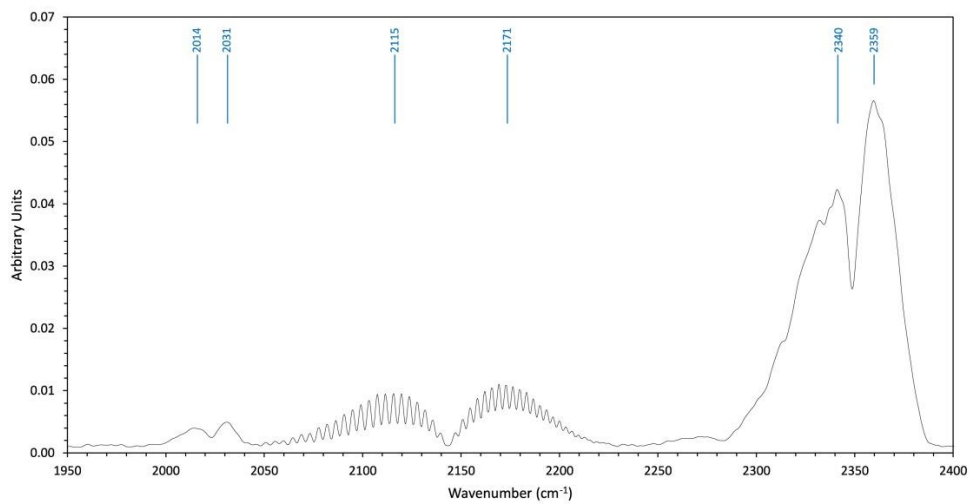


Figure 1. FT-IR spectrum of gaseous subproducts from the decomposition of **1**.

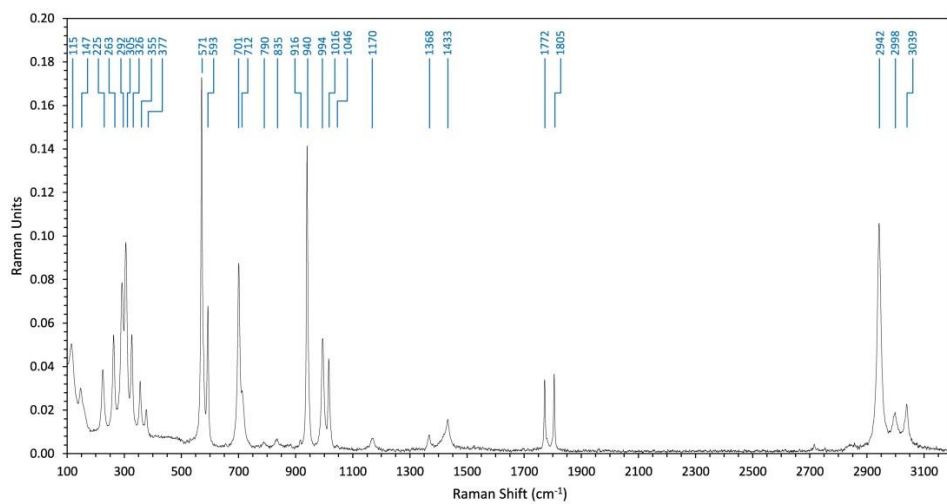


Figure 2. Experimental Raman spectrum of solid selenonyl bis(carboxylate) **1**.

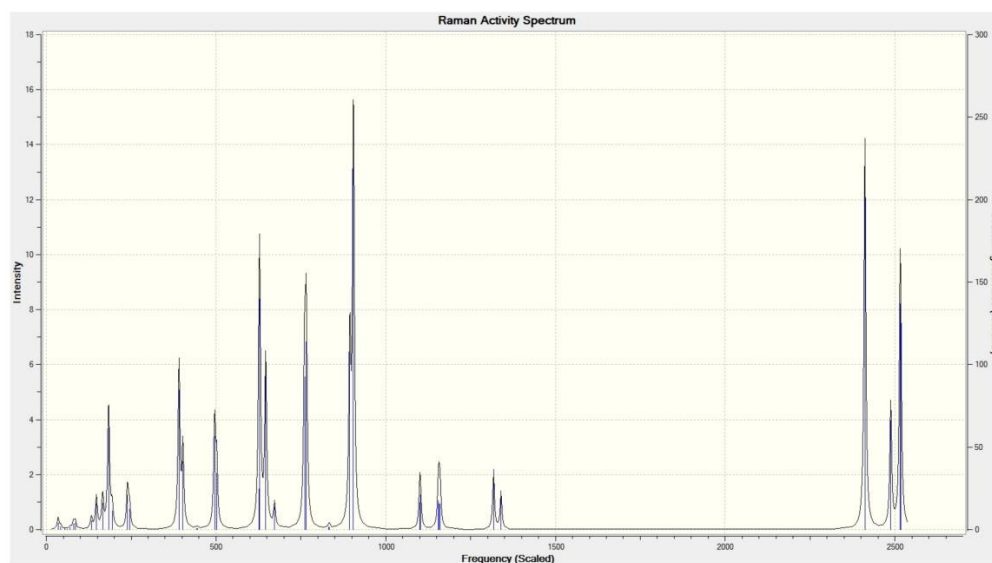


Figure 3. Theoretical Raman spectrum of optimized molecule of selenonyl bis(carboxylate) **1**.

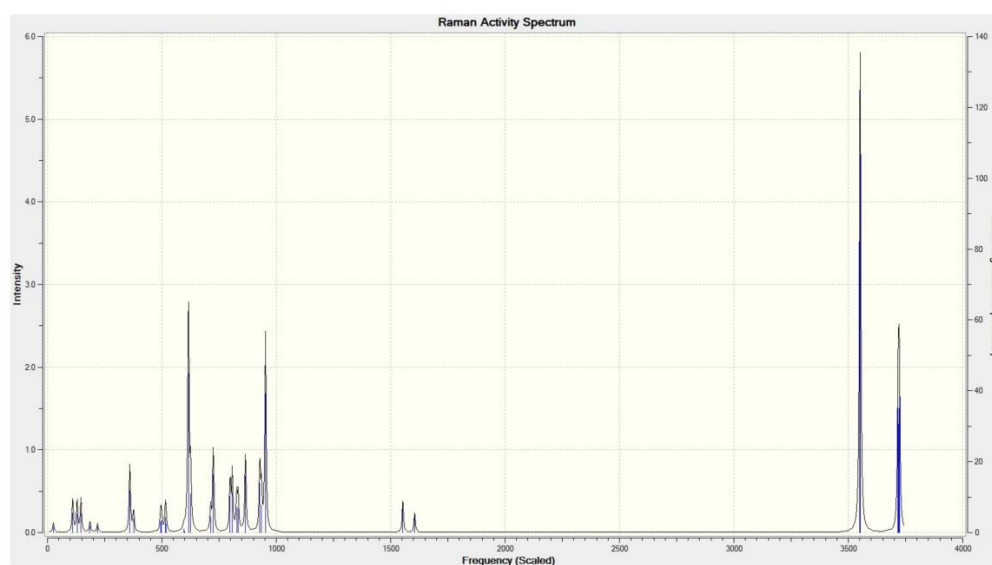


Figure 4. Theoretical Raman spectrum of selenonyl bis(carboxylate) **1** calculated from crystal coordinates of a single molecule.

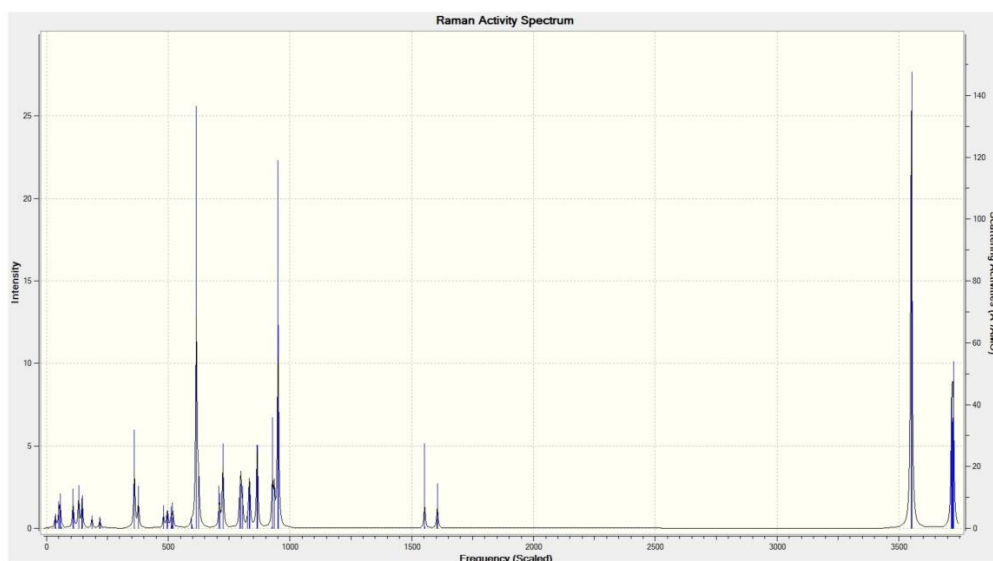


Figure 5. Theoretical Raman spectrum of selenonyl bis(carboxylate) **1** calculated from four molecules occupying the same unit cell.

Table 1 Main Raman vibrational frequencies calculated at the Density Functional Theory PBE/PBE/LANL2DZ level of theory [cm^{-1}] (scaling factor: 0.8) for the crystal cell (four molecules) of compound **1**.

Vibration	Calculated	Experimental
<i>s</i> -CH ₃ stretching	3550	2942
<i>a</i> -CH ₃ stretching	3720	2998
C=O stretching	1550; 1605	1772; 1805
<i>s</i> -Se-O stretching	615; 951	571; 940
<i>a</i> -Se-O stretching	709; 725	701; 712
<i>s</i> -Se=O stretching	865	835
C-C stretching	950	980

Full version of reference 19

[19] Gaussian 09, Revision D.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi,

N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

Příloha IV

Perspective of selenium nanoparticles as a nutrition supplement

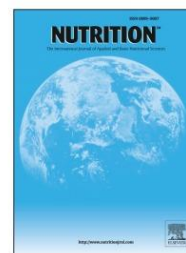
Skaličková, Sylvie – Milosavljević, Vedran – Číhalová, Kristýna – Horký, Pavel – Richtera,
Lukáš – Adam, Vojtěch

Nutrition (2016), Articles in Press.

Accepted Manuscript

Perspective of selenium nanoparticles as a nutrition supplement

Sylvie Skalickova, Vedran Milosavljevic, Kristyna Cihalova, Pavel Horky, Lukas Richtera, Vojtech Adam



PII: S0899-9007(16)30072-7
DOI: [10.1016/j.nut.2016.05.001](https://doi.org/10.1016/j.nut.2016.05.001)
Reference: NUT 9770

To appear in: *Nutrition*

Received Date: 11 February 2016
Revised Date: 14 April 2016
Accepted Date: 1 May 2016

Please cite this article as: Skalickova S, Milosavljevic V, Cihalova K, Horky P, Richtera L, Adam V, Perspective of selenium nanoparticles as a nutrition supplement, *Nutrition* (2016), doi: 10.1016/j.nut.2016.05.001.

This is a PDF file of an unedited manuscript that has been accepted for publication. As a service to our customers we are providing this early version of the manuscript. The manuscript will undergo copyediting, typesetting, and review of the resulting proof before it is published in its final form. Please note that during the production process errors may be discovered which could affect the content, and all legal disclaimers that apply to the journal pertain.

1 **Perspective of selenium nanoparticles as a nutrition supplement**

2

3 Sylvie Skalickova^{1,2}, Vedran Milosavljevic^{1,2}, Kristyna Cihalova^{1,2}, Pavel Horky³, Lukas
4 Richtera^{1,2}, Vojtech Adam^{1,2}

5

6 ¹*Department of Chemistry and Biochemistry, Mendel University in Brno, Zemedelska 1, CZ-*
7 *613 00 Brno, Czech Republic*

8 ²*Central European Institute of Technology, Brno University of Technology, Technicka*
9 *3058/10, CZ-616 00 Brno, Czech Republic*

10 ³*Department of Animal Nutrition and Forage Production, Faculty of Agronomy, Mendel*
11 *University in Brno, Zemedelska 1, CZ-613 00 Brno, Czech Republic*

12

13 *Corresponding author: Vojtech Adam, Department of Chemistry and Biochemistry, Mendel
14 University in Brno, Czech Republic; E-mail: vojtech.adam@mendelu.cz; Phone: +420-5-
15 4513-3350; Fax: +420-5-4521-2044

16

17 **Abstract**

18 Selenium is an essential trace element in the diet, which is required for maintenance of health
19 and growth. On the other hand, its toxicity could cause serious damage of organisms
20 depending primarily on the dose and chemical form of Se. Selenium nanoparticles (SeNPs)
21 represent a novel prospect of nutrition supplement because of its lower toxicity and ability to
22 gradually release selenium after ingestion. Various forms and types of SeNPs and also the
23 ways of their synthesis are discussed as well as nanoparticles absorption and bioavailability
24 within the organism. However, SeNPs also show anticancer and antimicrobial properties that
25 may contribute to human health, not only as a dietary supplement, but also as therapeutic
26 agents.

27 **Key words:** Antimicrobial activity; Cancer; Diet; Nanoselenium; Supplementation; Toxicity;

28

29 **List of abbreviations**

30	FAC@CurP-SeNPs	Folate-chitosan smart-shell selenium nanocapsules
31	GIT	Gastrointestinal tract
32	GS-Se-SG	Selenodiglutathine
33	GST	Glutathione S-transferase
34	MRSA	Methicillin-resistant Staphylococcus aureus
35	SA	Sialic acid
36	SeCys	L-selenocysteine
37	SeMet	L-selenomethionine
38	SeNPs	Selenium nanoparticles

39 1. Introduction

40 Selenium was discovered in 1817 by the Swedish chemist Jöns Jacob Berzelius. In the
41 beginning, the scientific community thought that selenium was toxic, but in 1950s it was
42 found that selenium is an essential element for living organisms, meaning that organisms
43 cannot produce it so it is necessary to be obtained from the diet [1]. Selenium is crucial for
44 the body due to its ability to affect the activity of seleno-enzyme - glutathione peroxidase -
45 and also protects cells and tissues from damage acting as an antioxidant. It is possible that
46 selenium is useful for prevention of various diseases including cardiovascular disease,
47 arthritis, muscular dystrophy, and cystic fibrosis [2]. Selenium is widely used as a diet
48 supplement [3-5]; particularly, due to its relationship with immunity and cancer [6]. The
49 interaction of selenium with heavy metals is also well known. Selenium compounds are
50 believed to be detoxifying agents, playing an antagonistic role towards mercury [7-9],
51 methylmercury [10, 11], cadmium [12], silver [13], lead [14] and many other elements [6].
52 Interactions of selenium with other toxic elements in living organisms are continuing to be
53 reported [15-18].

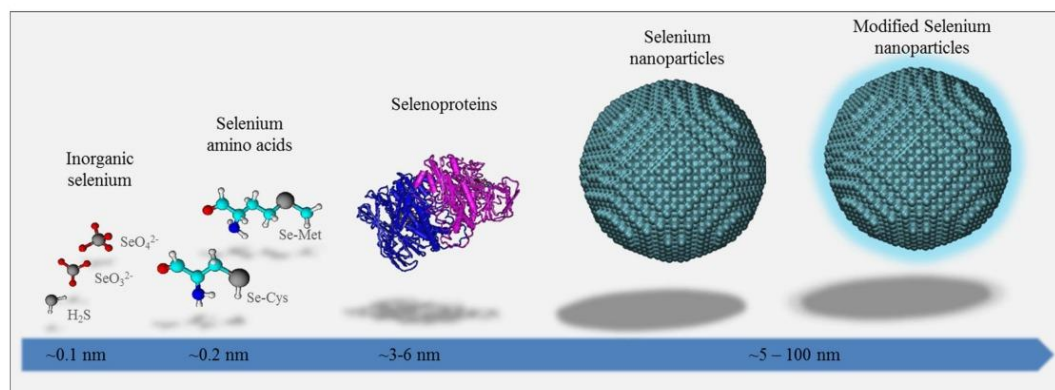
54 Nowadays, nanotechnology is a promising tool in many fields of research such as pharmacy,
55 diagnostics, environmental, information technology and engineering, energy, electronics,
56 chemical industries and others. The nanomaterials have novel physical and chemical
57 properties associated with their "nano-scale". In the area of properties of nanomaterials, there
58 is a huge space for development of diverse products with unique functions due to the special
59 characteristics of nanomaterials including size, shape, surface properties, aggregation state,
60 solubility, structure and chemical composition. The synthesis and application of selenium
61 nanoparticles (SeNPs) attracted attention due to several advantages including chemical
62 stability, biocompatibility and low toxicity [19, 20]. With the growing interest in the issue of
63 selenium intake in diet, nanoparticles are suggested as a novel nutritional supplement. Here,

64 we examine the options of selenium nanoparticles usage in human diet as well as overview of
65 their potential in antimicrobial and anticancer treatment.

66 **2. From elementary selenium to selenium nanoparticles**

67 Selenium is a metalloid located in group 16 of the periodic table. Even though selenium
68 forms the same type of compounds similar to sulfur (selenium occurs in oxidation states -II,
69 0, +II, +IV and +VI), their chemistry cannot be simply compared. Selenium compounds tend
70 to be less stable than the corresponding compounds of sulfur, especially the form with the
71 oxidation state of +VI. This significant difference is caused by stronger attraction of 4s
72 orbital to the nuclei due to poor shielding of the nuclei by the fully occupied *d* orbitals (so-
73 called "inert electron pair effect"). For this reason, selenium -unlike sulfur- resists reaching
74 the maximum possible oxidation state +VI which can be attained using very strong oxidizing
75 agents only (F₂, KMnO₄, and concentrated H₂O₂). Compounds with selenium in oxidation
76 state +VI are unstable in the presence of organic materials and are therefore potent oxidizing
77 agents. Generally, the most stable compounds are selenides M²⁻ formed with the most
78 electropositive metals and compounds of O, F and Cl with selenium in positive oxidation
79 states.

80 A wide range of selenium compounds can be found in the environment and in living
81 organisms ranging from simple inorganic forms (e.g. selenides, halides, oxyhalides, oxides,
82 acids and salts of the oxyacids) up to the complex biogenic compounds such selenoenzymes
83 and selenium nucleic acids [21]. Huge family of selenium biogenic compounds consists of
84 simple organic and methylated species, selenoamino acids, selenoproteins, selenoenzymes,
85 selenoaminocarboxylic acids, selenium peptides and also selenium derivate of pyrimidine,
86 purine, cholines, steroids, coenzyme A and many others. Most of these forms play a role in
87 living organisms and have biological function by contributing to reduction of oxidative stress
88 [22]. These molecules are fundamentally different in size as shown in Figure 1,



89

90 **Figure 1:** Comparison of size of various selenium forms and selenium nanoparticles, which
 91 could be modified by various polymers such as chitosan.

92

93 Recently, SeNPs have gained the attention as a possible source of this element [19], in the
 94 addition to other various allotropic forms of elemental selenium such as red amorphous form,
 95 black vitreous form, three (α , β , γ) of red crystalline monoclinic forms, grey/ black crystalline
 96 hexagonal, and some more allotropes are discovered recently [23-25]. SeNPs structure can
 97 comprise different selenium atom arrangements including the structure of specific selenium
 98 allotropic form. Grey / black crystalline hexagonal (also referred to as trigonal) form is the
 99 most stable selenium allotropic form. The synthesis and use of red SeNPs [26-28], black
 100 SeNPs [28] or grey SeNPs [29] was previously reported together with grey selenium
 101 nanorods [30]. Similar to other nanoparticles, SeNPs possess significant chemical, physical,
 102 and biological properties, and display unique functionalities due to their nanoscale size.
 103 These properties are connected to the lower surface area per unit volume in SeNPs and
 104 therefore the nanoparticles are less interactive and release selenium more slowly. Moreover,
 105 the ability to be functionalized with a large number of ligands is enhancing their affinity
 106 towards targets. The surface characteristics of nanoparticles, such as surface charge density

5

107 and surface hydrophobicity are considered the key factors for their activities. Moreover, since
108 the toxicity reported for elemental Se (Se^0) at nano size is lower than the toxicity of selenate
109 (Se^{II}), selenite (Se^{IV}) or selenate (Se^{VI}) ions, SeNPs are a good candidate for replacement of
110 other forms of Se in clinical practice [19, 31]. Nanoparticles, in general, are the promising
111 tool for applications such as imaging, chemical sensors and biosensors, diagnostics, drug
112 delivery, catalysis, energy, photonics, medicine, and more [32].

113 **2.1 Synthesis of SeNPs**

114 Design and synthesis of SeNPs require control of factors that can directly affect the properties
115 of nanoparticles such as size, shape, surface functionality, and composition. This can be
116 achieved by choosing the synthesis method, controlling the concentration of precursors, pH,
117 reaction temperature, and preparation time [33]. There are three different approaches that can
118 be used for synthesis of SeNPs covering the physical, chemical, and biological techniques.
119 Successfully applied methods include chemical reduction [34], hydrothermal synthesis [35],
120 solvothermal synthesis [36], sonochemical methods [37], photo-thermal assisted synthesis
121 methods [35], electrodeposition techniques [38], laser ablation [39], microwave synthesis
122 [40], and biosynthesis [41, 42].

123 **2.2 Physical approach for SeNPs synthesis**

124 In general, the most commonly used physical methods for the SeNPs synthesis include
125 several important routes such as hydrothermal treatments, microwave irradiation, and laser
126 ablation. SeNPs is synthesized using liquid phase - pulsed laser ablation in de-ionized water
127 from crystalline Se pellets to colloidal solution. Separation of small particles from particles
128 larger than 100 nm can be conducted by centrifugation to obtain particles with size around 60
129 nm. SeNPs in solution may be obtained without using any stabilization substances and still
130 result in high stability and spherical shape particles [39, 43-45]. Laser ablation shows many
131 benefits for synthesis of selenium nanoparticles in comparison to other methods due to lack

132 of contamination with chemical reagents, low cost equipment, easy collection of
133 nanoparticles and high stability.

134 Among other methods, microwave assisted synthesis of SeNPs is one of the conventional
135 laboratory heating techniques which was improved in recent years through many protocols
136 [46]. Microwave irradiation as a method for synthesis of SeNPs employs selenium salts in
137 aqueous solution as a starting reagent. SeNPs are formed at 750 W after 4 minutes of heating
138 without using any surfactants. In this protocol, SeNPs aggregates can be obtained with a size
139 around 200-800 nm at high agglomeration percentage. After application of sodium dodecyl
140 sulfate, particles exhibit smaller size and higher homogeneity, while after application of
141 polyethylene glycol 600 and cetyltrimethylammonium bromide, the size of particles
142 increased and homogeneity decreased. However, using a transmission electron microscopy, it
143 was confirmed that sizes of particles were around 5-25 nm and the effect of heating time
144 directly affected particles size [47]. The synthesis of SeNPs by microwave-assisted method
145 showed many benefits in comparison to conventional heating methods such as rapid and
146 uniform heating, short reaction time, increased reaction rates and energy savings.

147 **2.3 Chemically synthesized SeNPs**

148 Different approaches have been used for chemical synthesis of SeNPs, however the most
149 commonly used method for synthesis is the chemical reduction and stabilization by various
150 chemicals agents [32, 48]. For synthesis of SeNPs in aqueous solution via chemical route
151 inorganic selenium is used as a precursor. The surface modification or use of various capping
152 agents such as chitosan or carboxymethyl chitosan can result in the increase in particle size
153 and stability [49, 50]. In the case of acid-induced synthesis, sialic acid [51], ascorbic acid
154 [52], folic acid [53], acetic acid and oxalic acid [54] or carboxylic acid as a benzoic and gallic
155 acid [55] could be used. Synthesis of selenium nanoparticles via hydrothermal method was

156 reported by Guangcheng et al. [56], who succeeded in synthesis without using any surfactant
157 or polymer for stabilization. Particle growing was achieved by a nucleation-dissolution-
158 recrystallization growth mechanism. After adding sodium selenite, sodium hydroxide and
159 sodium formate into a Teflon autoclave box and heating at 100 °C for 2 - 25 hours, the
160 formation of SeNPs was observed. Obtained results showed that after 2 hours of
161 hydrothermal reaction, 10 nm particles appeared in the solution, but after 6 hours of the
162 reaction, selenium nanotubes started to grow. After 25 hours only tubes were found in
163 solution leading to the conclusion that heating time plays the main role in formation of
164 SeNPs.

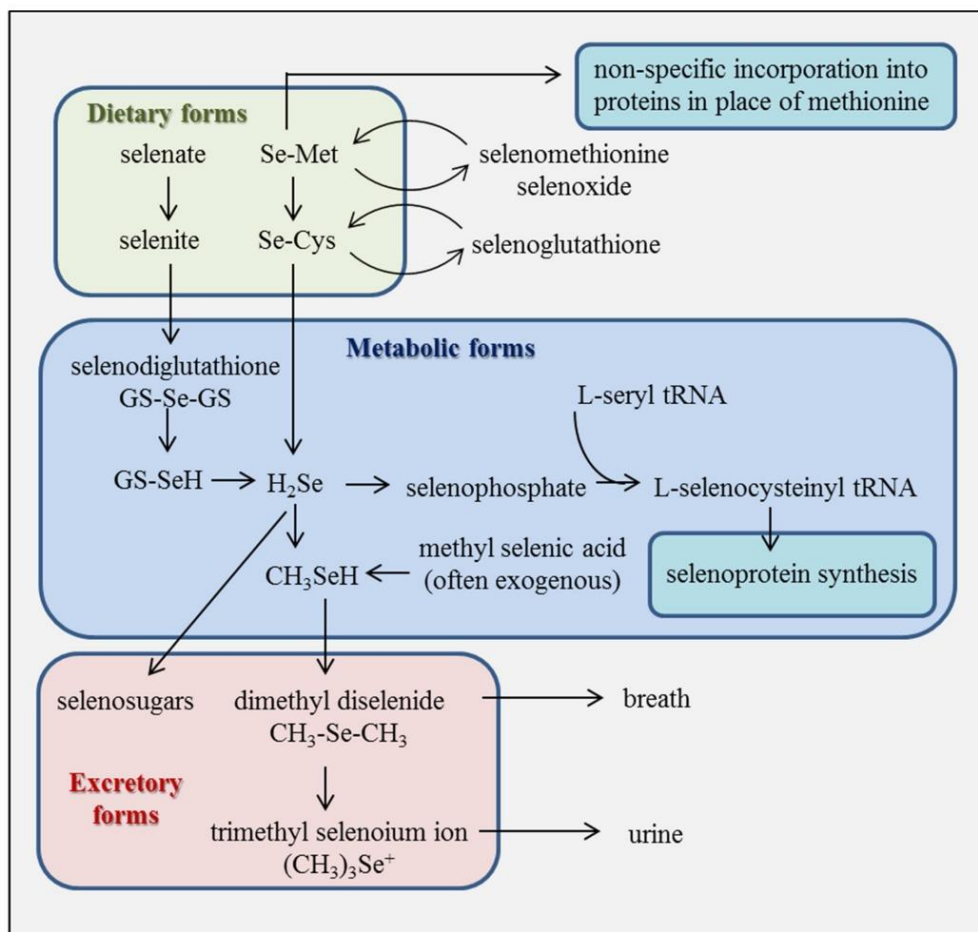
165 **2.4 Biological synthesis of SeNPs**

166 Biological synthesis of nanoparticles in recent years gained a great popularity due to its cost-
167 effectivity, available sources of raw material, low toxicity and great potential in
168 pharmacology [57]. The synthesis of SeNPs mostly includes usage of microbes such as
169 bacteria, but plants have also showed a great potential for SeNPs synthesis. For this purpose,
170 various microorganisms can be used, e.g. *Bacillus licheniformis* cultivated under sodium
171 selenite stress led to conversion of toxic selenite ions (Se^{IV}) into non-toxic elemental
172 selenium nanoparticles (Se^0) [58]. Alternatively, the synthesis of SeNPs have been reported
173 by *Lactobacillus acidophilus*, *Streptococcus thermophilus* and *Lactobacillus casei* [59],
174 *Zooglea ramigera* [60] or *Pseudomonas alcaliphila* [42]. Biofabrication of SeNPs using
175 plants was reported by Sharma et al. [61], who derived nanoparticles from *Vitis vinifera* plant
176 extract. Briefly, *Vitis vinifera* fruits were soaked overnight and then crushed to obtain a juice,
177 which was filtered, mixed with selenous acid and refluxed for 15 min. Lignin-coated
178 selenium nanoparticles with the size from 3 to 18 nm were isolated from plant juice.
179 Hydrolyzed Arabic Gum was also used for stabilization of SeNPs (35 nm) using selenium
180 dioxide as the source of selenium [62] while another study reported the use of lemon leaf

181 extract mixed with sodium selenite solution led to formation of 60–80 nm SeNPs [63]. The
182 synthesis of SeNPs using bacteria and plants shows a great opportunity for application in
183 various fields due to their ability to change the toxicity of selenium and also due to easy
184 accessibility of raw material for nanoparticles production. In addition, it is expected that in
185 the future the SeNPs will be extracted using biomineralization because this method produces
186 the purest product form.

187 **3. Selenium for diet supplementation**

188 Selenium is mainly absorbed in the lower part of the small intestine by different mechanisms
189 based on selenium form (Figure 2). The biological effects of Se mostly depend on the
190 incorporation of this metalloid into selenoproteins in the form of the amino acid
191 selenocysteine [64]. Selenite (SeO_3^{2-}) is absorbed by passive diffusion and non-enzymatically
192 reacted with reduced glutathione to form selenodiglutathione (GS-Se-SG) [65]. Selenate
193 (SeO_4^{2-}) is absorbed paracellularly *via* passive diffusion [66] and subsequently, it is reduced
194 to selenite in presence of NADPH [67] which is able to react with GSH by the same way.
195 Selenium amino acids L-selenomethionine (SeMet) and L-selenocysteine (SeCys) are
196 absorbed through transcellular pathways mediated by transporters such as Na^+ . SeMet could
197 be also non-specifically bound to transport proteins such as serum albumin or haemoglobin
198 [68] or could be alternatively transformed into SeCys [69]. It is believed that the absorbed Se
199 is bound to albumin and transported to the liver where it could be used for selenoprotein
200 synthesis [70]. Most of selenium proteins play a role either in defense against antioxidants
201 where they participate in redox state regulation, or they are employed for thyroid hormones
202 metabolism.



203

204 **Figure 2:** Utilization and metabolism of selenium in mammals. Adopted and modified from
 205 Nicastro and Dunn [71].

206

207 In general, selenium is obtained from food, but in some geographic areas that are poor in Se
 208 content or in cases of some diseases, the daily intake of Se has to be increased. The diseases
 209 where the Se supplementation is recommended include HIV [72], Crohn disease [73],
 210 cardiovascular diseases [74], thyroid diseases [75] and others [76]. Also in cases of people
 211 requiring kidney dialysis, the Se supplementation is recommended. However, it should be
 212 noted that the safe concentration Se range (between deficiency and toxic level) is very narrow

10

213 [77, 78]. Selenium bioavailability varies depending on several factors; including chemical
214 form of Se, other dietary components, physiological status and selenium status of the
215 organism [79]. Many people in the world take selenium diet supplements due to massive
216 advertising campaign and are not aware of the risk of Se overdose. Chronic high intake of Se
217 supplements cause a garlic odor in the breath, metallic taste in the mouth and selenosis,
218 which is manifested by hair and nail loss, brittleness, lesions of the skin and nervous system,
219 nausea, diarrhea, mottled teeth, fatigue, skin rashes and nervous system abnormalities [80].

220 The most frequently used Se supplement form is the inorganic sodium selenite, organic
221 SeMet or selenium yeasts rich in SeMet. The selenium bioavailability is the lowest for
222 inorganic selenite [81]. The recommended daily dose for adults is 55 $\mu\text{g}/\text{day}$ in USA and
223 ranges from 55 – 70 $\mu\text{g}/\text{day}$ in Europe [82]. Ideally, the recommended dose of selenium
224 should adequately reflect both, the current local selenium level with regard to its
225 bioavailability and knowledge of the amount received from imported sources. Naturally, the
226 received content of selenium in the body is driven by a number of factors already mentioned,
227 but the local concentrations, however, need not always correspond to the average, which is
228 set for the country or even larger areas (the United States, European Union). Apparently, the
229 ideal nutritional dose can be still insufficient if natural selenium intake is below average
230 level. In the worst case, the recommended nutritional dose can be too high together with
231 natural selenium intake and can cause a number of serious difficulties. Efficacy and optimum
232 dosing should be subjected to sufficiently frequent and efficient control mechanisms to
233 prevent adverse effects stemming primarily from the high intake of selenium. In the case of
234 factory farming, it should be borne in mind that the elevated levels of dietary selenium can, in
235 the next few years, affect the natural concentrations of selenium in local water supplies and
236 soil. Thus, in plants intended for livestock nutrition, which retroactively acquired certain
237 values of Se, need to optimize the recommended dosage accordingly. Various forms of

238 selenium bioavailability (nanoparticles supplements based on inorganic or organic
239 compounds, etc.) must be taken into account when considering these effects. An important
240 local factor influencing the distribution of unused or metabolized selenium from used
241 nutrients is its solubility. Soluble forms are readily distributed, but natural selenium level can
242 also be quickly restored. In the case of insoluble selenium forms, the problem may emerge
243 gradually. Unwanted high selenium concentrations in water and soil can be reached after a
244 relatively long period, which in the short term greatly complicates the adoption of effective
245 and efficient remediation routes.

246 **3.1 Potential of Selenium nanoparticles in diet supplementation**

247 In general, the absorption and metabolism of nanoparticles in gastrointestinal tract (GIT)
248 have been described in various reviews [83-85]. Briefly, the surface of GIT is covered by
249 mucus secreted by the epithelial cells throughout the GIT from the stomach to the colon. The
250 thickness of total mucus (firmly and loosely adherent) varies from approximately 200 μm in
251 small intestine to large intestine up to 480 – 800 μm [86]. Researches expected that
252 nanoparticles were not able to penetrate through mucus layer, but further research proved the
253 size of pores in mucus is approximately 100 μm thick and thus could allow the transport of
254 NPs through the layer [87]. From this, it can be concluded that the size of nanoparticles is
255 important for absorption through mucus barrier as well as nanoparticle charge. After the
256 penetration through mucin layer, nanoparticles must overcome epithelial cells which are
257 polarized and often organized to several layers. The thickness of the non-keratinized
258 squamous epithelium in the GIT ranges between 20 - 800 μm based on the location.
259 Epithelial cells are mutually connected by junctions which are responsible for the tissue
260 elasticity and provides paracellular transport [83]. Nanoparticles are not able to use
261 paracellular route because they are considerably large [88]. The possible way of nanoparticle
262 penetration into the tissue cells is the passive transport or rather active transport. For

263 nanoparticles, major routes such as macropinocytosis, clathrin-mediated endocytosis,
264 caveolae-mediated and non-clathrin, non-caveolae mediated uptake were previously
265 described [89].

266 The nanoparticles are excreted from tissue cells either by transcytosis or exocytosis [90]. In
267 the case of SeNPs, the ingestion into the human gastrointestinal tract, the absorption,
268 translocation, and excretion of nanoparticles in the human body are determined by various
269 parameters including size and surface properties. Moreover, the interaction with proteins
270 influences the surface chemistry of nanoparticles and leads to changes in their charge and
271 agglomeration state. The change in pH under gastrointestinal conditions may trigger the
272 agglomeration of nanoparticles inside the GIT. Size characterization of SeNPs stabilized by
273 pectin, mixed alginate/pectin, ovalbumin, and β -lactoglobulin (in the size range 17 – 30 nm)
274 in various gastrointestinal fluids was studied using on-line flow field-flow fractionation with
275 inductively coupled plasma mass spectrometry [91]. It was shown that upon incubation of
276 SeNPs in gastrointestinal conditions (pH 2 and pH 7), both in enzymatic and non-enzymatic
277 media, particle size distributions and the surface of SeNPs changed. It was estimated that the
278 particle size in enzymatic conditions (pepsin addition), at pH 2 the SeNPs tend to be smaller
279 (aprox. 2 – 11 nm) and at pH 7 the opposite effect was observed and NPs tend to be bigger
280 (aprox. 50 nm). From this perspective, it is clear that gastric enzymes could cause significant
281 changes in combination with pH which vary in GIT [92].

282 For stabilization of SeNPs, polymers could be used. For example chitosan-stabilized SeNPs
283 were synthesized by Zhang et al. and the release of selenium was tested [50]. Chitosan is
284 positively charged natural polysaccharide plentifully used as a carrier for various drugs
285 because of its low toxicity and ability to enhance drug bioadhesion and bioavailability [93].
286 The endurance against digestive enzymes and its related bioactivity have been described for
287 chitosan-modified drugs [94]. The release of SeNPs was tested in various fluids, which

288 simulated sweat, gastric fluid, and intestinal fluid for inducing conditions under which the
289 nanoparticles are degraded. Based on the results, chitosan stabilized SeNPs exhibited
290 excellent stabilities regarding pH and enzyme treatment [50]. As it is known, the free radicals
291 are able to cleave the 1,4- β -D-glucoside bonds of chitosan leading to its depolymerization.
292 Moreover, the chitosan shell of the nanoparticles can be easily degraded by 2,2'-azino-bis(3-
293 ethylbenzothiazoline-6-sulphonic acid (ABTS^{•+}) leading to the release of selenium. [95].

294 Further research suggests that size of nanoparticles plays an important role in their biological
295 activity. Generally, smaller-sized nanoparticles are more active than those of a larger size [96,
296 97] while the smaller-sized NPs exert a stronger cytotoxic effect on endothelial cells [98]. It
297 has been found that the SeNPs have higher bioavailability efficacy than inorganic selenium or
298 selenium-containing amino acids and could increase the activity of selenoenzymes peroxidase
299 and thioredoxin reductase in size dependent fashion [19, 99]. Moreover, 36 nm SeNPs
300 possessed significantly lower toxicity as compared to selenite or selenomethionine [100]. In
301 another study, SeNPs containing bovine serum albumin sized in the range of 36 – 90 nm were
302 synthesized. For testing the size effect on blood Se content and liver Glutathione S-transferase
303 (GST) activity, mice were treated by supranutritional doses (0.5–1.1 mg Se/kg) for 7 days.
304 Results showed that GST activity reached or was approaching saturation, but liver Se was far
305 below saturation [101]. Many researchers investigated SeNPs in animals exposed to oxidative
306 stress [102-106] or exposed to toxic environments [107] and reported promising results for
307 use of SeNPs supplementation. Taking into consideration the SeNPs potential as a diet
308 supplement, further investigation on the dosage of SeNPs should be carried out.

309 **4. Beneficial toxicity of SeNPs proposed for human diet supplementation**

310 “*Sola dosis facit venenum*” in translation “the dose makes the poison” is the famous quote of
311 Swiss-German philosopher Paracelsus who lived in the 16th century. This statement best

312 reflects the use of selenium and selenium nanoparticles in diet supplement. However, this
313 statement is one-sided. The toxicity of selenium also depends on the form and oxidation state
314 as well as the internal environment [108], i.e. a little change of structure can strongly
315 influence the resulting effects.

316 **4.1 Anticancer treatment**

317 In recent years, SeNPs have gained special attention due to their therapeutic properties. As a
318 major advantage over other selenium forms, elemental (zero-valent) nanoparticles are a high-
319 Se-density formulation with the potential for local delivery of high doses into cancer cells
320 [109]. Further investigations on intracellular mechanisms indicated that SeNPs induced
321 apoptosis of A375 cells with the involvement of oxidative stress and mitochondrial
322 dysfunction. SeNPs seem to be candidate chemopreventive and chemotherapeutic agents for
323 human cancers [110]. In addition, the combination of SeNPs and chemotherapeutic agent
324 Adriamycin could be promising approach to cancer treatment. It was found that adriamycin
325 and SeNPs could inhibit the proliferation of cancer Bel7402 cells and the combination
326 resulted in the higher inhibition efficiencies than each component alone [111].

327 Cytotoxicity effect of extracted biogenic SeNPs was demonstrated on the fibrosarcoma cell
328 line (HT-1080) proliferation and the inhibitory effect of the SeNPs on matrix
329 metalloproteinase 2. Matrix metalloproteinases play a role in extracellular matrix
330 degradation, which allows cancer cells to migrate out of the primary tumor in a process called
331 metastasis [112]. In another study, the SeNPs were employed to treat malignant
332 mesothelioma. Mesothelioma is an aggressive form of cancer that arises in the lining of the
333 peritoneal, pleural or pericardial cavity. Selenium was delivered into malignant mesothelial
334 cells in three molecular forms: conventional selenite salts, colloidal SeNPs, and a new Se/C
335 composite nanostructure synthesized by heterogeneous nucleation of selenium nanoclusters

336 on the high-activity surfaces of liquid-crystal-derived carbon nanoparticles. The
337 nanocomposite was the most effective of the three selenium formulations, inducing 70% cell
338 death at 22 μM selenium concentration. The principle was explained by the high potency of
339 the Se/C bifunctional nanoparticles to cellular uptake enhanced by the carbon nanoparticle
340 carrier followed by SeNPs reduction to active selenide species in intracellular compartments.
341 This nanoparticle-assisted selenium delivery shows the promise for further development as a
342 mesothelioma chemotherapeutic agent [113]. Other promising SeNPs have been modified by
343 sialic acid (SA) which allows increasing the cellular uptake and cytotoxicity of nanoparticles
344 in HeLa human cervical carcinoma cells. SA-SeNPs induced dose-dependent apoptotic cell
345 death through activation of caspase-3 and subsequent cleavage of Poly(ADP-ribose)
346 polymerase involved to DNA repair and programmed cell death. The results suggest that SA
347 surface modification could be a good active targeting technique to overcome the passive
348 transport drawbacks of nanomaterials.

349 In a study on breast cancer, selenious acid and reduced glutathione in the presence of sodium
350 alginate were used as precursors for synthesis of SeNPs. SeNPs were active against
351 mammary tumors by inducing selective cell death and expression of apoptotic regulation
352 proteins such as pp38, Bax, and cytochrome c in estrogen receptor alpha-positive cells but not
353 in estrogen receptor alpha-negative cells. Interestingly, animals showing significant decrease
354 in tumor volume (small tumors) had lower levels of estrogen receptor-alpha as compared
355 with animals showing a nonsignificant decrease in tumor volume (large tumor) [114]. The
356 SeNPs modified with folate-chitosan to form smart-shell nanocapsules could target cancer
357 cells overexpressing folate receptor and enter the cells *via* folate receptor-mediated
358 endocytosis. Internalized folate-chitosan smart-shell selenium nanocapsules (FAC@CurP-
359 SeNPs) triggered intracellular reactive oxygen species overproduction and promoted
360 apoptosis. These results suggested that FAC@CurP-SeNPs may be a candidate for further

361 evaluation as therapeutic agent for human cancers. The strategy to use transformable
362 nanocapsules could be a highly efficient way to enhance controlled drug release and
363 anticancer efficacy [115].

364 **4.2 Antimicrobial properties of SeNPs**

365 Besides antitumor applications of SeNPs, also their employment as antimicrobial agents is
366 widely investigated mainly due to increasing number of antibiotics-resistant bacteria. The
367 commonly accepted mechanism of action of SeNPs is the attachment of particles to the
368 bacterial surface and release of the selenium ions into the bacterial cell, which generally
369 causes the oxidation stress, inhibition of protein synthesis or DNA mutation. *Staphylococcus*
370 *aureus* (*S. aureus*) is an organism commonly found in numerous infections. *S. aureus*
371 infections are difficult to treat due to the biofilm formation and documented antibiotic
372 resistance. Therefore, the SeNPs were developed to treat *S. aureus* infections [116]. It was
373 found that the inhibitory effect of 7.8 µg/ml SeNPs on *S. aureus* at early time points (up to
374 5 hours) might prevent *S. aureus* from forming biofilms. In addition, the results from
375 live/dead assays implied that the selenium nanoparticles killed approximately 40% of *S.*
376 *aureus* after 3, 4, and 5 hours [117].

377 Also, Methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* (MRSA) is a dangerous pathogen that is
378 resistant to β-lactam antibiotics. The growth properties and ability to form biofilms in
379 sensitive *S. aureus* and MRSA were studied after the application of antibiotics ampicillin,
380 oxacillin and penicillin and complexes of SeNPs with these antibiotics. The results suggested
381 the strong inhibitory effect of SeNPs in complexes with conventional antibiotics [118].
382 Additionally, the synergic effect of quercetin and gallic acid in complex with SeNPs was
383 studied by Mittal et al. [119]. Quercetin and gallic acid are natural antioxidant compounds
384 available in plants and could be used for synthesis of bimetallic (Ag-Se) nanoparticles. The

385 findings of the study showed that the Ag–Se bimetallic nanoparticles are self-assembled as
386 well as stabilized and possess higher therapeutic efficacy in terms of antioxidant,
387 antimicrobial against *Escherichia coli* and *Bacillus subtilis*.

388 5. Conclusion

389 Selenium is an essential element for living organisms. Over the years, the conception of its
390 function and usage has changed. Nowadays, selenium is evaluated as a potential anticancer
391 and antioxidant agent in many publications. The main determinant of selenium bioavailability
392 lies in its formula. It is known that the organic compounds of selenium are more easily
393 absorbed than inorganic; however, SeNPs could introduce a novel approach in the diet
394 supplementation of selenium. The flexibility of SeNPs for modifications by natural polymers
395 such as chitosan makes it prospective for gradual release of selenium or to be used as an
396 antimicrobial or anticancer agent. SeNPs present wide range of possibilities for usage in
397 human diet and diseases treatment.

398 **Acknowledgement:** Financial support from the project IGA TP_02_2015 is highly
399 acknowledged

400 'Conflicts of interest: none'

401 References

- 402 1. Schwarz K, Foltz CM: **Selenium as an integral part of factor-3 against dietary necrotic liver**
403 **degeneration.** *J Am Chem Soc* 1957, **79**(12):3292-3293.
- 404 2. Weekley CM, Harris HH: **Which form is that? The importance of selenium speciation and**
405 **metabolism in the prevention and treatment of disease.** *Chem Soc Rev* 2013, **42**(23):8870-
406 8894.
- 407 3. Liu Q, Jiang L, Tian J, Ni J: **The Molecular Biology of Selenoproteins and Their Effects on**
408 **Diseases.** *Prog Chem* 2009, **21**(5):819-830.
- 409 4. Gao XY, Zhang JS, Zhang L: **Hollow sphere selenium nanoparticles: Their in-vitro anti**
410 **hydroxyl radical effect.** *Adv Mater* 2002, **14**(4):290-293.
- 411 5. Fairweather-Tait SJ, Bao Y, Broadley MR, Collings R, Ford D, Hesketh JE *et al*: **Selenium in**
412 **Human Health and Disease.** *Antioxid Redox Signal* 2011, **14**(7):1337-1383.

- 413 6. Masukawa T: **Pharmacological and toxicological aspects of inorganic and organic selenium**
414 **compounds**. In: *Organic Selenium and Tellurium Compounds (1987)*. John Wiley & Sons, Inc.;
415 2010: 377-392.
- 416 7. Parizek J, Ostadalo I: **Protective effect of small amounts of selenite in sublimate**
417 **intoxication**. *Experientia* 1967, **23**(2):142-143.
- 418 8. Ganther HE, Goudie C, Sunde ML, Kopecky MJ, Wagner P: **Selenium: relation to decreased**
419 **toxicity of methylmercury added to diets containing tuna**. *Science* 1972, **175**(4026):1122-
420 1124.
- 421 9. Iwata H, Okamoto H, Ohsawa Y: **Effect of selenium on methylmercury poisoning**. *Res*
422 *Commun Chem Pathol Pharmacol* 1973, **5**(3):673-680.
- 423 10. Iwata H, Masukawa T, Kito H, Hayashi M: **Involvement of tissue sulfhydryls in the formation**
424 **of a complex of methylmercury with selenium**. *Biochem Pharmacol* 1981, **30**(23):3159-
425 3163.
- 426 11. Naganuma A, Kojima Y, Imura N: **Interaction of methylmercury and selenium in mouse:**
427 **formation and decomposition of bis(methylmercuric) selenide**. *Res Commun Chem Pathol*
428 *Pharmacol* 1980, **30**(2):301-316.
- 429 12. Kar AB, Das RP, Mukerji B: **Prevention of cadmium-induced changes in the gonads of rat by**
430 **zinc and selenium - A study in antagonism between metals in the biological system**. *Proc*
431 *Nat Inst Sci India* 1960, **26** (B):40-50.
- 432 13. Wagner PA, Hoekstra WG, Ganther HE: **Alleviation of silver toxicity by selenite in the rat in**
433 **relation to tissue glutathione peroxidase**. *Proc Soc Exp Biol Med* 1975, **148**(4):1106-1110.
- 434 14. Rastogi SC, Clausen J, Srivastava KC: **Selenium and lead: mutual detoxifying effects**.
435 *Toxicology* 1976, **6**(3):377-388.
- 436 15. Maher W, Baldwin S, Deaker M, Lrving M: **Characteristics of selenium in australian marine**
437 **biota**. *Appl Organomet Chem* 1992, **6**(2):103-112.
- 438 16. Ishizaki M, Ueno S, Okazaki T, Suzuki T, Oyamada N: **Interaction of arsenic and selenium on**
439 **the metabolism of these elements in hamsters**. *Appl Organomet Chem* 1988, **2**(4):323-331.
- 440 17. Czauderna M, Rochalska M: **Interaction between Se and Cr and distribution of Zn, Rb, Co,**
441 **and Fe in mice given chromate ions and selenium compounds**. *J Radioanal Nucl Chem*,
442 **134**(2):383-392.
- 443 18. Kedzioriski A, Nakonieczny M, Swierczek E, Szulinska E: **Cadmium-selenium antagonism and**
444 **detoxifying enzymes in insects**. *Fresenius J Anal Chem* 1996, **354**(5-6):571-575.
- 445 19. Zhang JS, Gao XY, Zhang LD, Bao YP: **Biological effects of a nano red elemental selenium**.
446 *Biofactors* 2001, **15**(1):27-38.
- 447 20. Wang H, Zhang J, Yu H: **Elemental selenium at nano size possesses lower toxicity without**
448 **compromising the fundamental effect on selenoenzymes: Comparison with**
449 **selenomethionine in mice**. *Free Radic Biol Med* 2007, **42**(10):1524-1533.
- 450 21. Soda K, Tanaka H, Esaki N: **Biochemistry of physiologically active selenium compounds**. In:
451 *Organic Selenium and Tellurium Compounds (1987)*. John Wiley & Sons, Inc.; 2010: 349-365.
- 452 22. Kieliszek M, Blazejak S: **Selenium: Significance, and outlook for supplementation**. *Nutrition*
453 2013, **29**(5):713-718.
- 454 23. Yazdi MH, Masoudifar M, Varastehmoradi B, Mohammadi E, Kheradmand E, Homayouni S *et*
455 *al*: **Effect of Oral Supplementation of Biogenic Selenium Nanoparticles on White Blood Cell**
456 **Profile of BALB/c Mice and Mice Exposed to X-ray Radiation**. *Avi J Med Biotechnol* 2013,
457 **5**(3):158-167.
- 458 24. Takahashi T, Yagi S, Sagawa T, Nagata K, Miyamoto Y: **X-ray photoemission-study of**
459 **orthorhombic selenium - a new allotrope of crystalline selenium**. *J Phys Soc Jpn* 1985,
460 **54**(3):1018-1022.
- 461 25. Cherin P, Unger P: **The crystal structure of trigonal selenium**. *Inorg Chem* 1967, **6**(8):1589-
462 1591.

- 463 26. Domokos-Szabolcsy E, Marton L, Sztrik A, Babka B, Prokisch J, Fari M: **Accumulation of red**
464 **elemental selenium nanoparticles and their biological effects in *Nicotinia tabacum***. *Plant*
465 *Growth Regul* 2012, **68**(3):525-531.
- 466 27. Wang Q, Mejía Jaramillo A, Pavon JJ, Webster TJ: **Red selenium nanoparticles and gray**
467 **selenium nanorods as antibacterial coatings for PEEK medical devices**. *J Biomed Mater Res*
468 *B Appl Biomater* 2015:1-7.
- 469 28. Jadhav AA, Khanna PK: **Impact of microwave irradiation on cyclo-octeno-1,2,3-**
470 **selenadiazole: formation of selenium nanoparticles and their polymorphs**. *Rsc Advances*
471 2015, **5**(56):44756-44763.
- 472 29. Zheng S, Li X, Zhang Y, Xie Q, Wong Y-S, Zheng W *et al*: **PEG-nanolized ultrasmall selenium**
473 **nanoparticles overcome drug resistance in hepatocellular carcinoma HepG2 cells through**
474 **induction of mitochondria dysfunction**. *Int J Nanomed* 2012, **7**:3939-3949.
- 475 30. Wang Q, Mejia Jaramillo A, Pavon JJ, Webster TJ: **Red selenium nanoparticles and gray**
476 **selenium nanorods as antibacterial coatings for PEEK medical devices**. *J Biomed Mater Res*
477 *B Appl Biomater* 2015, **2**(10):1-7.
- 478 31. Zhang J, Wang X, Xu T: **Elemental selenium at nano size (Nano-Se) as a potential**
479 **chemopreventive agent with reduced risk of selenium toxicity: comparison with se-**
480 **methylselenocysteine in mice**. *Toxicol Sci* 2008, **101**(1):22-31.
- 481 32. Petros RA, DeSimone JM: **Strategies in the design of nanoparticles for therapeutic**
482 **applications**. *Nat Rev Drug Discov* 2010, **9**(8):615-627.
- 483 33. Chiou Y-D, Hsu Y-J: **Room-temperature synthesis of single-crystalline Se nanorods with**
484 **remarkable photocatalytic properties**. *Appl Catal B-Environ* 2011, **105**(1-2):211-219.
- 485 34. Lin ZH, Wang CRC: **Evidence on the size-dependent absorption spectral evolution of**
486 **selenium nanoparticles**. *Mater Chem Phys* 2005, **92**(2-3):591-594.
- 487 35. Niu Y-F, Guin J-P, Chassagnon R, Smektala F, Abdelouas A, Rouxel T *et al*: **Selenium**
488 **nanoparticles synthesized via a facile hydrothermal method**. In: *Advanced Engineering*
489 *Materials li, Pts 1-3*. Edited by Cui CX, Li YL, Yuan ZH, vol. 535-537; 2012: 289-292.
- 490 36. Zeng K, Chen S, Song Y, Li H, Li F, Liu P: **Solvothermal synthesis of trigonal selenium with**
491 **butterfly-like microstructure**. *Particuology* 2013, **11**(5):614-617.
- 492 37. Panahi-Kalamuei M, Mousavi-Kamazani M, Salavati-Niasari M, Hosseinpour-Mashkani SM: **A**
493 **simple sonochemical approach for synthesis of selenium nanostructures and investigation**
494 **of its light harvesting application**. *Ultrason Sonochem* 2015, **23**:246-256.
- 495 38. Zhang B, Dai W, Ye XC, Zuo F, Xie Y: **Photothermally assisted solution-phase synthesis of**
496 **microscale tubes, rods, shuttles, and an urchin-like assembly of single-crystalline trigonal**
497 **selenium**. *Angew Chem-Int Edit* 2006, **45**(16):2571-2574.
- 498 39. Quintana M, Haro-Poniatowski E, Morales J, Batina N: **Synthesis of selenium nanoparticles**
499 **by pulsed laser ablation**. *Appl Surf Sci* 2002, **195**(1-4):175-186.
- 500 40. Zhu JJ, Palchik O, Chen SG, Gedanken A: **Microwave assisted preparation of CdSe, PbSe, and**
501 **Cu₂-xSe nanoparticles**. *J Phys Chem B* 2000, **104**(31):7344-7347.
- 502 41. Fesharaki PJ, Nazari P, Shakibaie M, Rezaie S, Banoe M, Abdollahi M *et al*: **Biosynthesis of**
503 **selenium nanoparticles using klebsiella pneumoniae and their recovery by a simple**
504 **sterilization process**. *Braz J Microbiol* 2010, **41**(2):461-466.
- 505 42. Zhang W, Chen Z, Liu H, Zhang L, Gao P, Li D: **Biosynthesis and structural characteristics of**
506 **selenium nanoparticles by Pseudomonas alcaliphila**. *Colloid Surf B-Biointerfaces* 2011,
507 **88**(1):196-201.
- 508 43. van Overschelde O, Guisbiers G, Snyders R: **Green synthesis of selenium nanoparticles by**
509 **excimer pulsed laser ablation in water**. *Apl Materials* 2013, **1**(4):1-8.
- 510 44. Singh SC, Mishra SK, Srivastava RK, Gopal R: **Optical Properties of Selenium Quantum Dots**
511 **Produced with Laser Irradiation of Water Suspended Sc Nanoparticles**. *J Phys Chem C* 2010,
512 **114**(41):17374-17384.

- 513 45. Guisbiers G, Wang Q, Khachatryan E, Arellano-Jimenez MJ, Webster TJ, Larese-Casanova P *et al*: **Anti-bacterial selenium nanoparticles produced by UV/VIS/NIR pulsed nanosecond laser ablation in liquids**. *Laser Phys Lett* 2015, **12**(1):1-8.
- 514
- 515
- 516 46. Hou J-y, Ai S-y, Shi W-j: **Preparation and Characterization of Nano-Se/Silk Fibroin Colloids**. *Chem Res Chin Univ* 2011, **27**(1):158-160.
- 517
- 518 47. Panahi-Kalamuei M, Salavati-Niasari M, Hosseinpour-Mashkani SM: **Facile microwave synthesis, characterization, and solar cell application of selenium nanoparticles**. *J Alloy Compd* 2014, **617**:627-632.
- 519
- 520
- 521 48. Dhand C, Dwivedi N, Loh XJ, Ying ANJ, Verma NK, Beuerman RW *et al*: **Methods and strategies for the synthesis of diverse nanoparticles and their applications: a comprehensive overview**. *Rsc Advances* 2015, **5**(127):105003-105037.
- 522
- 523
- 524 49. Chen W, Li Y, Yang S, Yue L, Jiang Q, Xia W: **Synthesis and antioxidant properties of chitosan and carboxymethyl chitosan-stabilized selenium nanoparticles**. *Carbohydr Polym* 2015, **132**:574-581.
- 525
- 526
- 527 50. Zhang C, Zhai X, Zhao G, Ren F, Leng X: **Synthesis, characterization, and controlled release of selenium nanoparticles stabilized by chitosan of different molecular weights**. *Carbohydr Polym* 2015, **134**:158-166.
- 528
- 529
- 530 51. Yin T, Yang L, Liu Y, Zhou X, Sun J, Liu J: **Sialic acid (SA)-modified selenium nanoparticles coated with a high blood-brain barrier permeability peptide-B6 peptide for potential use in Alzheimer's disease**. *Acta Biomater* 2015, **25**:172-183.
- 531
- 532
- 533 52. Bartunek V, Junkova J, Suman J, Kolarova K, Rimpelova S, Ulbrich P *et al*: **Preparation of amorphous antimicrobial selenium nanoparticles stabilized by odor suppressing surfactant polysorbate 20**. *Mater Lett* 2015, **152**:207-209.
- 534
- 535
- 536 53. Liu T, Zeng L, Jiang W, Fu Y, Zheng W, Chen T: **Rational design of cancer-targeted selenium nanoparticles to antagonize multidrug resistance in cancer cells**. *Nanomed-Nanotechnol Biol Med* 2015, **11**(4):947-958.
- 537
- 538
- 539 54. Dwivedi C, Shah CP, Singh K, Kumar M, Bajaj PN: **An Organic Acid-induced Synthesis and Characterization of Selenium Nanoparticles**. *J Nanotechnol* 2011, **2011**:1-7.
- 540
- 541 55. Kumar S, Tomar MS, Acharya A: **Carboxylic group-induced synthesis and characterization of selenium nanoparticles and its anti-tumor potential on Dalton's lymphoma cells**. *Colloid Surf B-Biointerfaces* 2015, **126**:546-552.
- 542
- 543
- 544 56. Xi GC, Xiong K, Zhao QB, Zhang R, Zhang HB, Qian YT: **Nucleation-dissolution-recrystallization: A new growth mechanism for t-selenium nanotubes**. *Cryst Growth Des* 2006, **6**(2):577-582.
- 545
- 546
- 547 57. Husen A, Siddiqi KS: **Plants and microbes assisted selenium nanoparticles: characterization and application**. *J Nanobiotechnol* 2014, **12**:1-10.
- 548
- 549 58. Sonkusre P, Singh Cameotra S: **Biogenic selenium nanoparticles inhibit Staphylococcus aureus adherence on different surfaces**. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 2015, **136**:1051-1057.
- 550
- 551
- 552 59. Eszenyi P, Sztrik A, Babka B, Prokisch J: **Production of Lactomicrosel (R) and nanosize (100-500 NM) selenium spheres by probiotic lactic acid bacteria**. In: *Food Engineering and Biotechnology*. Edited by Wu KJ, vol. 9; 2011: 97-101.
- 553
- 554
- 555 60. Srivastava N, Mukhopadhyay M: **Biosynthesis and structural characterization of selenium nanoparticles mediated by Zooglea ramigera**. *Powder Technol* 2013, **244**:26-29.
- 556
- 557 61. Sharma G, Sharma AR, Bhavesh R, Park J, Ganbold B, Nam J-S *et al*: **Biomolecule-Mediated Synthesis of Selenium Nanoparticles using Dried Vitis vinifera (Raisin) Extract**. *Molecules* 2014, **19**(3):2761-2770.
- 558
- 559
- 560 62. Kong H, Yang J, Zhang Y, Fang Y, Nishinari K, Phillips GO: **Synthesis and antioxidant properties of gum arabic-stabilized selenium nanoparticles**. *Int J Biol Macromol* 2014, **65**:155-162.
- 561
- 562

- 563 63. Prasad KS, Patel H, Patel T, Patel K, Selvaraj K: **Biosynthesis of Se nanoparticles and its effect**
564 **on UV-induced DNA damage.** *Colloids and Surfaces B-Biointerfaces* 2013, **103**:261-266.
- 565 64. Tapiero H, Townsend DM, Tew KD: **The antioxidant role of selenium and seleno-**
566 **compounds.** *Biomed Pharmacother* 2003, **57**(3-4):134-144.
- 567 65. Weekley CM, Aitken JB, Vogt S, Finney LA, Paterson DJ, de Jonge MD *et al*: **Metabolism of**
568 **Selenite in Human Lung Cancer Cells: X-Ray Absorption and Fluorescence Studies.** *J Am*
569 *Chem Soc* 2011, **133**(45):18272-18279.
- 570 66. Gammelgaard B, Rasmussen LH, Gabel-Jensen C, Steffansen B: **Estimating Intestinal**
571 **Absorption of Inorganic and Organic Selenium Compounds by in Vitro Flux and**
572 **Biotransformation Studies in Caco-2 Cells and ICP-MS Detection.** *Biol Trace Elem Res* 2012,
573 **145**(2):248-256.
- 574 67. Hsieh HS, Ganther HE: **Acid-volatile selenium formation catalyzed by glutathione**
575 **reductase.** *Biochemistry* 1975, **14**(8):1632-1636.
- 576 68. Suzuki KT, Ogra Y: **Metabolic pathway for selenium in the body: speciation by HPLC-ICP MS**
577 **with enriched Se.** *Food Addit Contam* 2002, **19**(10):974-983.
- 578 69. Schrauzer GN: **Selenomethionine: A review of its nutritional significance, metabolism and**
579 **toxicity (Reprinted from vol 130, pg 1653, 2000).** *J Nutr* 2002, **132**(12):1653-1656.
- 580 70. Suzuki Y, Hashiura Y, Matsumura K, Matsukawa T, Shinohara A, Furuta N: **Dynamic pathways**
581 **of selenium metabolism and excretion in mice under different selenium nutritional**
582 **statuses.** *Metallomics* 2010, **2**(2):126-132.
- 583 71. Nicastro HL, Dunn BK: **Selenium and Prostate Cancer Prevention: Insights from the**
584 **Selenium and Vitamin E Cancer Prevention Trial (SELECT).** *Nutrients* 2013, **5**(4):1122-1148.
- 585 72. Stone CA, Kawai K, Kupka R, Fawzi WW: **Role of selenium in HIV infection.** *Nutr Rev* 2010,
586 **68**(11):671-681.
- 587 73. Kuroki F, Matsumoto T, Iida M: **Selenium is depleted in Crohn's disease on enteral**
588 **nutrition.** *Dig Dis* 2003, **21**(3):266-270.
- 589 74. Benstoem C, Goetzenich A, Kraemer S, Borosch S, Manzanares W, Hardy G *et al*: **Selenium**
590 **and Its Supplementation in Cardiovascular Disease-What do We Know?** *Nutrients* 2015,
591 **7**(5):3094-3118.
- 592 75. Wu Q, Rayman MP, Lv H, Schomburg L, Cui B, Gao C *et al*: **Low Population Selenium Status**
593 **Is Associated With Increased Prevalence of Thyroid Disease.** *J Clin Endocrinol Metab* 2015,
594 **100**(11):4037-4047.
- 595 76. Meplan C: **Selenium and Chronic Diseases: A Nutritional Genomics Perspective.** *Nutrients*
596 2015, **7**(5):3621-3651.
- 597 77. Tapiero H, Townsend DM, Tew KD: **The antioxidant role of selenium and seleno-**
598 **compounds.** *Biomed Pharmacother* 2003, **57**(3-4):134-144.
- 599 78. Spallholz JE, Hoffman DJ: **Selenium toxicity: cause and effects in aquatic birds.** *Aquat Toxicol*
600 2002, **57**(1-2):27-37.
- 601 79. Thomson CD: **Selenium speciation in human body fluids.** *Analyst* 1998, **123**(5):827-831.
- 602 80. Nuttall KL: **Evaluating selenium poisoning.** *Ann Clin Lab Sci* 2006, **36**(4):409-420.
- 603 81. Rayman MP: **Selenium and human health.** *Lancet* 2012, **379**(9822):1256-1268.
- 604 82. Rayman MP: **Selenium in cancer prevention: a review of the evidence and mechanism of**
605 **action.** *Proc Nutr Soc* 2005, **64**(4):527-542.
- 606 83. Froehlich E, Roblegg E: **Models for oral uptake of nanoparticles in consumer products.**
607 *Toxicology* 2012, **291**(1-3):10-17.
- 608 84. Powell JJ, Faria N, Thomas-McKay E, Pele LC: **Origin and fate of dietary nanoparticles and**
609 **microparticles in the gastrointestinal tract.** *J Autoimmun* 2010, **34**(3):J226-J233.
- 610 85. McClements DJ, Rao J: **Food-Grade Nanoemulsions: Formulation, Fabrication, Properties,**
611 **Performance, Biological Fate, and Potential Toxicity.** *Crit Rev Food Sci Nutr* 2011, **51**(4):285-
612 330.

- 613 86. Atuma C, Strugala V, Allen A, Holm L: **The adherent gastrointestinal mucus gel layer:**
614 **thickness and physical state in vivo.** *Am J Physiol-Gastroint Liver Physiol* 2001, **280**(5):G922-
615 G929.
- 616 87. Olmsted SS, Padgett JL, Yudin AI, Whaley KJ, Moench TR, Cone RA: **Diffusion of**
617 **macromolecules and virus-like particles in human cervical mucus.** *Biophys J* 2001,
618 **81**(4):1930-1937.
- 619 88. Takizawa H, Ohtoshi T, Ohta K, Hirohata S, Yamaguchi M, Suzuki N *et al*: **Interleukin-6 B-cell**
620 **stimulatory factor-ii is expressed and released by normal and transformed human**
621 **bronchial epithelial-cells.** *Biochem Biophys Res Commun* 1992, **187**(2):596-602.
- 622 89. Sahay G, Alakhova DY, Kabanov AV: **Endocytosis of nanomedicines.** *J Control Release* 2010,
623 **145**(3):182-195.
- 624 90. Jiang X, Rocker C, Hafner M, Brandholt S, Dorlich RM, Nienhaus GU: **Endo- and Exocytosis of**
625 **Zwitterionic Quantum Dot Nanoparticles by Live HeLa Cells.** *Acs Nano* 2010, **4**(11):6787-
626 6797.
- 627 91. Pornwilard MM, Somchue W, Shiowatana J, Siripinyanond A: **Flow field-flow fractionation**
628 **for particle size characterization of selenium nanoparticles incubated in gastrointestinal**
629 **conditions.** *Food Res Int* 2014, **57**:203-209.
- 630 92. Pornwilard MM, Somchue W, Shiowatana J, Siripinyanond A: **Flow field-flow fractionation**
631 **for particle size characterization of selenium nanoparticles incubated in gastrointestinal**
632 **conditions.** *Food Research International* 2014, **57**:203-209.
- 633 93. Garcia-Fuentes M, Alonso MJ: **Chitosan-based drug nanocarriers: Where do we stand?** *J*
634 *Control Release* 2012, **161**(2):496-504.
- 635 94. Roncal T, Oviedo A, de Armentia IL, Fernandez L, Villaran MC: **High yield production of**
636 **monomer-free chitosan oligosaccharides by pepsin catalyzed hydrolysis of a high**
637 **deacetylation degree chitosan.** *Carbohydr Res* 2007, **342**(18):2750-2756.
- 638 95. Huang QZ, Wang SM, Huang JF, Zhuo LH, Guo YC: **Study on the heterogeneous degradation**
639 **of chitosan with hydrogen peroxide under the catalysis of phosphotungstic acid.** *Carbohydr*
640 *Polym* 2007, **68**(4):761-765.
- 641 96. Zhang JS, Wang HL, Bao YP, Zhang L: **Nano red elemental selenium has no size effect in the**
642 **induction of seleno-enzymes in both cultured cells and mice.** *Life Sci* 2004, **75**(2):237-244.
- 643 97. Oberdorster G, Oberdorster E, Oberdorster J: **Nanotoxicology: An emerging discipline**
644 **evolving from studies of ultrafine particles.** *Environ Health Perspect* 2005, **113**(7):823-839.
- 645 98. Deng Y, Xu HB, Huang KX, Yang XL, Xie CS, Wu J: **Size effects of realgar particles on**
646 **apoptosis in a human umbilical vein endothelial cell line: ECV-304.** *Pharmacol Res* 2001,
647 **44**(6):513-518.
- 648 99. Kojouri GA, Sadeghian S, Mohebbi A, Dezfouli MRM: **The Effects of Oral Consumption of**
649 **Selenium Nanoparticles on Chemotactic and Respiratory Burst Activities of Neutrophils in**
650 **Comparison with Sodium Selenite in Sheep.** *Biol Trace Elem Res* 2012, **146**(2):160-166.
- 651 100. Jia X, Li N, Chen J: **A subchronic toxicity study of elemental Nano-Se in Sprague-Dawley**
652 **rats.** *Life Sci* 2005, **76**(17):1989-2003.
- 653 101. Peng D, Zhang J, Liu Q, Taylor EW: **Size effect of elemental selenium nanoparticles (Nano-**
654 **Se) at supranutritional levels on selenium accumulation and glutathione S-transferase**
655 **activity.** *J Inorg Biochem* 2007, **101**(10):1457-1463.
- 656 102. Baltic MZ, Starcevic MD, Basic M, Zenunovic A, Ivanovic J, Markovic R *et al*: **Effects of**
657 **selenium yeast level in diet on carcass and meat quality, tissue selenium distribution and**
658 **glutathione peroxidase activity in ducks.** *Anim Feed Sci Technol* 2015, **210**:225-233.
- 659 103. Boostani A, Sadeghi AA, Mousavi SN, Chamani M, Kashan N: **Effects of organic, inorganic,**
660 **and nano-Se on growth performance, antioxidant capacity, cellular and humoral immune**
661 **responses in broiler chickens exposed to oxidative stress.** *Livest Sci* 2015, **178**:330-336.

- 662 104. Boostani A, Sadeghi AA, Mousavi SN, Chamani M, Kashan N: **The Effects of Organic,**
663 **Inorganic, and Nano-Selenium on Blood Attributes in Broiler Chickens Exposed to**
664 **Oxidative Stress.** *Acta Sci Vet* 2015, **43**.
- 665 105. Cai SJ, Wu CX, Gong LM, Song T, Wu H, Zhang LY: **Effects of nano-selenium on performance,**
666 **meat quality, immune function, oxidation resistance, and tissue selenium content in**
667 **broilers.** *Poult Sci* 2012, **91**(10):2532-2539.
- 668 106. Hu CH, Li YL, Xiong L, Zhang HM, Song J, Xia MS: **Comparative effects of nano elemental**
669 **selenium and sodium selenite on selenium retention in broiler chickens.** *Anim Feed Sci*
670 *Technol* 2012, **177**(3-4):204-210.
- 671 107. Ungvari E, Monori I, Megyeri A, Csiki Z, Prokisch J, Sztrik A *et al*: **Protective effects of meat**
672 **from lambs on selenium nanoparticle supplemented diet in a mouse model of polycyclic**
673 **aromatic hydrocarbon-induced immunotoxicity.** *Food Chem Toxicol* 2014, **64**:298-306.
- 674 108. Lyons MP, Papazyan TT, Surai PF: **Selenium in food chain and animal nutrition: Lessons**
675 **from nature.** *Asian Australas J Anim Sci* 2007, **20**(7):1135-1155.
- 676 109. Sarin L, Sanchez VC, Yan A, Kane AB, Hurt RH: **Selenium-Carbon Bifunctional Nanoparticles**
677 **for the Treatment of Malignant Mesothelioma.** *Adv Mater* 2010, **22**(45):5207-5211.
- 678 110. Chen T, Wong YS, Zheng W, Bai Y, Huang L: **Selenium nanoparticles fabricated in Undaria**
679 **pinnatifida polysaccharide solutions induce mitochondria-mediated apoptosis in A375**
680 **human melanoma cells.** *Colloid Surf B-Biointerfaces* 2008, **67**(1):26-31.
- 681 111. Tan L, Jia XE, Jiang XF, Zhang YY, Tang H, Yao SZ *et al*: **In vitro study on the individual and**
682 **synergistic cytotoxicity of adriamycin and selenium nanoparticles against Bel7402 cells**
683 **with a quartz crystal microbalance.** *Biosens Bioelectron* 2009, **24**(7):2268-2272.
- 684 112. Shakibaie M, Khorramizadeh MR, Faramarzi MA, Sabzevari O, Shahverdi AR: **Biosynthesis**
685 **and recovery of selenium nanoparticles and the effects on matrix metalloproteinase-2**
686 **expression.** *Biotechnol Appl Biochem* 2010, **56**:7-15.
- 687 113. Sarin L, Sanchez VC, Yan AH, Kane AB, Hurt RH: **Selenium-Carbon Bifunctional Nanoparticles**
688 **for the Treatment of Malignant Mesothelioma.** *Adv Mater* 2010, **22**(45):5207-5211.
- 689 114. Vekariya KK, Kaur J, Tikoo K: **ER alpha signaling imparts chemotherapeutic selectivity to**
690 **selenium nanoparticles in breast cancer.** *Nanomed-Nanotechnol Biol Med* 2012, **8**(7):1125-
691 1132.
- 692 115. Yu B, Li XL, Zheng WJ, Feng YX, Wong YS, Chen TF: **pH-responsive cancer-targeted selenium**
693 **nanoparticles: a transformable drug carrier with enhanced theranostic effects.** *J Mat Chem*
694 *B* 2014, **2**(33):5409-5418.
- 695 116. Chudobova D, Cihalova K, Dostalova S, Ruttkay-Nedecky B, Rodrigo MAM, Tmejova K *et al*: **Comparison of the effects of silver phosphate and selenium nanoparticles on**
696 **Staphylococcus aureus growth reveals potential for selenium particles to prevent**
697 **infection.** *FEMS Microbiol Lett* 2014, **351**(2):195-201.
- 699 117. Tran PA, Webster TJ: **Selenium nanoparticles inhibit Staphylococcus aureus growth.** *Int J*
700 *Nanomed* 2011, **6**:1553-1558.
- 701 118. Cihalova K, Chudobova D, Michalek P, Moulick A, Guran R, Kopel P *et al*: **Staphylococcus**
702 **aureus and MRSA Growth and Biofilm Formation after Treatment with Antibiotics and**
703 **SeNPs.** *Int J Mol Sci* 2015, **16**(10):24656-24672.
- 704 119. Mittal AK, Kumar S, Banerjee UC: **Quercetin and gallic acid mediated synthesis of bimetallic**
705 **(silver and selenium) nanoparticles and their antitumor and antimicrobial potential.** *J*
706 *Colloid Interface Sci* 2014, **431**:194-199.

707

708

- Selenium is an essential trace element in the diet
- Selenium nanoparticles (SeNPs) represent a novel prospect of nutrition supplement
- SeNPs also show anticancer and antimicrobial properties

ACCEPTED MANUSCRIPT

Příloha V

Seznam neimpaktovaných prací autora k dané problematice

(příspěvky na konferencích apod.)

Richtera, Lukáš - Toužín, Jiří. *Cyklické estery kyseliny selenové*. In Zborník príspevkov 2. Banská Bystrica: Univerzita Mateja Bela, 2001, p. 178-179. Volume 2, B-PO27. 53. zjazd chemických spoločností. ISBN 80-89029-23-X.

Richtera, Lukáš - Toužín, Jiří. *Reakce oxidu selenového s dialkylethery*. In Chemické listy 96 (6). Praha: Česká společnost chemická, 2002, p. 357., 1L-12. 54. sjezd chemických společností. ISBN 0009-2770.

Richtera, Lukáš - Toužín, Jiří. *The Reaction of Selenium Trioxide with 1,4-dioxane*. In Sborník příspěvků IV. seminář Pokroky v anorganické chemii. Brno: Masarykova univerzita v Brně, 2002, p. 56-57. ISBN 80-210-2951-X.

Richtera, Lukáš - Toužín, Jiří. *The Reaction of Selenium Trioxide with Pyridine-N-oxide*. JCF-Frühjahrssymposium, Euroregionale 2003. Dresden: Technische universität Dresden, 2003, p. 142., LS-64.

Nykel, Petr - Richtera, Lukáš - Toužín, Jiří. *Reakce oxidu selenového s acetanhydridem*. In Zborník príspevkov V. seminář Pokroky v anorganickej chémii. Bratislava: Univerzita Komenského, 2004, p. 77-78. ISBN 80-233-1956-2.

Richtera, Lukáš - Pokluda, Aleš - Afonso Armando, Francisko - Žák, Zdirad - Taraba, Jan - Toužín, Jiří. *Reakce oxidů selenu s pyridinem a pyridin-N-oxidem*. In ChemZi 1 (1). Bratislava: Slovenská chemická spoločnosť, 2005. p. 189., 2Po60. 57. sjezd chemických spoločností. ISSN 1336-7242.

Richtera, Lukáš - Jančík, Vojtěch - Taraba, Jan - Toužín, Jiří. *New Cyclic Selenium Oxide - Tetraselenium Decaoxide Se_4O_{10}* . In Chemické listy 99 (S). Praha: Česká společnost chemická, 2005, p. s609-s610., P32. 3rd Meeting on Chemistry & Life. ISSN 0009-2770.

Richtera, Lukáš - Kulovaná, Eva - Toužín, Jiří. *Donor-acceptor complexes of tetrahydrofuran with sulfur trioxide and selenium trioxide*. 5th Meeting on Chemistry and Life. Brno, Czech Republic, 14th - 16th September 2011. In Chemické listy 105 (S), s871 - s1072 (2011). Praha: Česká společnost chemická, 2011, p. s941 - s942, 2-P41. 5th Meeting on Chemistry and Life. ISSN 0009-2770.

