

АННОТАЦИЯ

цикла научных трудов «Кристаллохимия соединений урана с тетраэдрическими оксоанионами», выдвигаемых на соискание премии СПбГУ «За научные труды» в категории «За вклад в науку молодых исследователей»

В течение последних пятнадцати лет структурная химия актинид-содержащих соединений испытывала непрерывное и бурное развитие как в связи с проблемами хранения и утилизации отработавшего ядерного топлива, так и с перспективами изготовления новых функциональных материалов на основе урана и трансурановых элементов. Применяя широкий спектр экспериментальных разработок, технологий по синтезу и передовых аналитических методов, удалось определить новые классы актинидных соединений, содержащих, в частности, наноразмерные структурные комплексы на основе оксидов урана, нептуния и плутония: нанотрубок и нанокластеров. Тем не менее, на исследовательском поле по-прежнему много «белых пятен». Даже структурная химия урана, не говоря уже о трансурановых элементах, содержит много нерешенных проблем и вопросов без ответов.

Характерной особенностью ионов U^{6+} является образование линейных комплексов $(UO_2)^{2+}$, уранил-ионов, которые в экваториальной плоскости окружены добавочными четырьмя, пятью или шестью анионами. Для валентного насыщения экваториальных атомов необходимо образование дополнительных химических связей, поэтому координационные полиэдры U^{6+} обычно полимеризуются друг с другом посредством экваториальных вершин и ребер, что сказывается на преобладании слоистых и цепочечных структур среди природных и синтетических соединений уранила. В дополнение, урановые соединения, содержащие оксоанионы шестивалентных катионов (S, Mo, Cr, Se) имеют особое значение с точки зрения экологии и минералогии.

Ниже приводятся основные принципы формирования кристаллических структур уранил-содержащих соединений, которые были определены в рамках выполнения проекта.

В кристаллических структурах неорганических соединений, связь уранил-содержащих комплексов в трехмерную постройку обеспечивается за счет одновалентных катионов (K^+ , Na^+ и др.), для которых координация осуществляется главным образом за счет концевых атомов кислорода тетраэдров $[TO_4]^{2-}$ ($T = S, Se$), и октаэдрически координированных двухвалентных катионов ($[Ni(H_2O)_6]^{2+}$, $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$, $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$ и др.).

В кристаллических структурах соединений уранила, темплатированных аминами, образование структуры регулируется системами водородных связей и расположением гидрофобных и гидрофильных частей молекул относительно пустот и плотных фрагментов неорганических комплексов. Предложенный принцип организации молекул в межслоевом пространстве соединений, можно сформулировать следующим образом: гидрофобные зоны органического комплекса (упаковки или отдельной молекулы)

ассоциируют с пространством больших полых колец неорганического комплекса, тогда как гидрофильные зоны тяготеют к плотным совокупностям малых колец.

В структурах соединений уранила с электронейтральными органическими молекулами (такими как краун-эфир) без дополнительных катионов взаимодействие между органическими и неорганическими субструктурными комплексами осуществляется только за счет протонированных молекул воды (например, H_5O_2^+ и H_3O^+).

Принцип понижения размерности был применен для оксосолей уранила с общей формулой $A_n(\text{UO}_2)_p(\text{TO}_4)_q(\text{H}_2\text{O})_r$, где A^+ = моновалентный катион, и T^{6+} = S, Se, Cr, Mo. Показано, что решающую роль в понижении размерности комплексов UO_2TO_4 , образующих структуру соединений, играют органические и неорганические катионы и молекулы воды, которые выступают в роли редуцирующих агентов в комплексных системах. Результаты данного кристаллохимического анализа были нанесены на тройную диаграмму $\text{UO}_2\text{TO}_4\text{--}A_2\text{TO}_4\text{--}\text{H}_2\text{O}$, вследствие чего стало возможным определение областей существования комплексов различной размерности.

В результате статистического анализа валентных углов при мостиковых атомах кислорода [$\text{U} - \text{O}_{br} - \text{Se}(\text{S})$], была показана возможность количественной оценки степени кривизны структурных комплексов в соединениях шестивалентного урана. В частности было продемонстрировано, что средние значения углов как в плоских, так и в существенно искаженных комплексах близки друг другу, тогда как показатель дисперсии углов для изогнутых комплексов значительно выше. Тем самым можно предположить, что сильно изогнутые слоистые комплексы пытаются «выпрямиться», по крайней мере, частично.

Несомненный интерес представляет то, что химия природных и синтетических соединений, содержащих оксианионы шестивалентных катионов, удивительно различна. Например, селенаты уранила не известны в качестве минеральных видов, но это семейство является наиболее представительным среди синтетических соединений урана. Напротив, сульфаты уранила являются одними из наиболее распространенных природных фаз, которыми представлена вторичная минерализация урана. Следует также отметить, что известно несколько изоструктурных селенатов и сульфатов уранила, что указывает на возможность замещения $\text{Se}^{6+} - \text{S}^{6+}$ в минералах и синтетических соединениях, поэтому исследование фазообразования в смешанных уранил-сульфатно-селенатных системах представляется перспективным направлением как с геохимической (минералогической), так и с химической точек зрения. Изучение водной системы нитрат уранила – серная кислота – селеновая кислота – гидроксид калия предоставило некоторые весьма интересные факты для минералогии и препаративной неорганической химии урана. Результаты исследования показывали довольно сложную эволюцию структуры и состава кристаллических фаз в рассматриваемой системе в зависимости от изменения соотношения Se:S. Описание основных тенденций эволюции комплексов показали: отсутствие непрерывного твердого раствора в системе, а также отсутствие изоструктурных сульфатных и селенатных фаз, что можно рассматривать как

дополнительный (кристаллохимический) фактор ограничивающий вхождение селена в структуры природных сульфатов уранила. В продолжение работ по изучению структур смешанных сульфато-селенатов уранила, была исследована система с другим щелочным металлом – Cs. В результате было обнаружено селективное Se-S замещение, зависящее от координации сульфатного комплекса.