

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

На правах рукописи

Гуржий Владислав Владимирович

**КРИСТАЛЛОХИМИЯ СЕЛЕНАТОВ УРАНИЛА С
НЕОРГАНИЧЕСКИМИ И ОРГАНИЧЕСКИМИ
КАТИОНАМИ**

25.00.05 – минералогия, кристаллография

Автореферат диссертации на соискание ученой
степени кандидата геолого-минералогических наук

Санкт-Петербург
2009

Работа выполнена на кафедре кристаллографии геологического
факультета Санкт-Петербургского государственного
университета

Научный руководитель доктор геолого-минералогических наук
Сергей Владимирович Кривовичев

Официальные оппоненты: доктор химических наук
Лапшин Андрей Евгеньевич,
ИХС РАН, Санкт-Петербург

кандидат геолого-минералогических наук
Бураков Борис Евгеньевич,
Радиевый институт, Санкт-Петербург

Ведущая организация: ИГЕМ РАН, Москва

Защита состоится “15” октября 2009 г. в 15 ч. 00 мин. на
заседании совета Д 212.232.25 по защите докторских и кандидатских
диссертаций при Санкт-Петербургском государственном университете
по адресу: 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб. 7/9, СПбГУ,
геологический факультет, ауд. 52.

E-mail: elena_badanina@mail.ru

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке им.
А. М. Горького Санкт-Петербургского государственного университета.

Автореферат разослан « сентября 2009 года»

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат геол. – мин. наук

Е.В. Баданина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Проблема безопасного захоронения отходов индустриального производства, в частности радиоактивных отходов, является весьма актуальной для современной технологической цивилизации. Ввиду высокой химической сложности систем и вариаций термодинамической обстановки, моделирование процессов, происходящих при изменении радиоактивных отходов в геологических могильниках, представляется весьма нетривиальной задачей, решение которой во многом еще только начинается. Большой интерес представляет исследование возможных вторичных фаз и их поведение при физико–химическом воздействии на них окружающей захоронение геологической среды. Детальное изучение и модельные эксперименты в лабораторных условиях показали, что в процессах окисления отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) образуется целый спектр вторичных минералов и соединений шестивалентного урана. Их формирование может иметь важное влияние на эффективность могильника, так как радионуклиды, содержащиеся в ОЯТ, могут входить непосредственно в структуры этих фаз. Иными словами, вторичные минералы урана могут являться своеобразными «ловушками» радионуклидов, препятствуя их выносу в окружающую среду. Особый интерес в данном аспекте вызывают соединения урана, содержащие селен, так как химически и радиологически токсичный изотоп ^{79}Se является долгоживущим продуктом деления с периодом полураспада 1.1×10^6 лет. Этим, в частности, объясняется распространенность селенитов уранила в зонах окисления урановых месторождений (в настоящее время известно 7 природных селенитов уранила). В отличие от селенитов, селенаты уранила неизвестны в качестве минеральных видов, что связано как с их высокой растворимостью, так и со сравнительной легкостью восстановления Se(VI) до Se(IV) . Вместе с тем, селенаты уранила могут играть важную роль в природных и технологических процессах, связанных с переносом урана водными растворами.

Актуальность работы объясняется необходимостью изучения фундаментальных особенностей образования минералов и соединений урана в связи с проблемами безопасного захоронения радиоактивных отходов и переработки отработавшего ядерного топлива. Кроме того, изучение кристаллохимии соединений уранила представляет собой интерес с точки зрения разработки принципов самоорганизации в актинид-содержащих системах и целенаправленного создания материалов с заданными свойствами.

Целями настоящего исследования являлись:

1. Сравнительный кристаллохимический анализ известных селенатов уранила, выявление топологических связей между их структурами и их систематика в рамках единой классификационной схемы.
2. Синтез уранил–селенатов с различными органическими и неорганическими катионами.
3. Изучение кристаллической структуры полученных соединений.

Научная новизна. Синтезировано и структурно охарактеризовано восемнадцать новых селенатов уранила, три из которых кристаллизуются в новых структурных типах. На основании аппаратов теорий анионных топологий и графов разработана структурная систематика селенатов уранила. Проведено исследование геометрии полиэдров урана и селена и способов их полимеризации.

Практическое значение. Тема работы находится на стыке неорганической кристаллохимии, радиохимии и материаловедения. Полученные результаты будут способствовать расширению области знаний о геохимических процессах с участием токсичных и радиоактивных элементов, протекающих в природных условиях. Необходимо отметить и материаловедческий аспект проблемы: синтез, структурные исследования новых соединений, а также изучение их свойств. Работа представляется важной и с точки зрения развития структурной химии соединений шестивалентного урана. Данные, полученные в ходе исследования кристаллических структур новых селенатов уранила, включены в банки структурных данных Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) и Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC). Результаты проведенных исследований могут быть использованы в лекционных курсах «Кристаллохимия», «Радиохимия» и «Рентгеноструктурный анализ».

Методы и подходы. Изученные в работе 18 новых соединений уранила получены методом изотермического испарения из водных растворов. Кристаллические структуры исследованы на монокристалльных дифрактометрах с плоскими детекторами рентгеновских лучей – Bruker CCD Smart Apex (1 соединение) и STOE Image Plate Diffraction System II (17 соединений).

Защищаемые положения.

1. Впервые получены и структурно охарактеризованы 18 новых селенатов уранила с неорганическими и органическими катионами. Из них 2 являются селенит-селенатами. Основой кристаллических структур

являются комплексы, образованные объединением пентагональных бипирамид уранила с тетраэдрическими оксоанионами $[\text{Se}(\text{VI})\text{O}_4]^{2-}$ и треугольными пирамидами $[\text{Se}(\text{IV})\text{O}_3]^{2-}$. Для селенатов уранила характерно преобладание слоистых и цепочечных комплексов.

2. В структурах селенатов уранила с неорганическими катионами, включая 4 соединения, изученных автором, связь уранил-селенатных комплексов в трехмерную постройку обеспечивается за счет одновалентных катионов и октаэдрически координированных двухвалентных катионов.

3. В структурах селенатов уранила с органическими катионами, включая 14 соединений, изученных автором, образование структуры регулируется системой водородных связей и соотношением гидрофобных и гидрофильных частей молекул с пустотами и плотными фрагментами неорганических комплексов.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на: Федоровских сессиях (Санкт-Петербург, 2006, 2008), V Российской конференции по радиохимии (Дубна, 2006), XVI Международном совещании по кристаллохимии и рентгенографии минералов (Миасс, 2007), международном совещании Structural Chemistry of Actinide and Lanthanide Inorganic Compounds (Царское село, 2007), II Международной конференции "Кристаллогенезис и минералогия" (Санкт-Петербург, 2007), Международном Симпозиуме "Минералогические Музеи" (Санкт-Петербург, 2008), Третьей Российской школе по радиохимии и ядерным технологиям (Озерск, 2008), VI Международной конференции Inorganic Materials (Дрезден, 2008). По теме диссертации опубликовано 16 работ, в том числе 6 статей и тезисы 10 докладов. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (гранты: 03-05-64853-а, 06-03-32096-а, 06-05-64327-а, 05-03-33246), Федеральных целевых научно-технических программах (контракты: 02.442.11.7048, 02.442.11.7301), а также Правительства Санкт-Петербурга (2008 г.). Практически все экспериментальные работы проводились с использованием оборудования, закупленного Санкт-Петербургским государственным университетом в рамках национального проекта «Образование» в 2006-2007 гг. (пилотный проект геологического факультета СПбГУ «Молекулярная геохимия и биогеохимия»).

Объем и структура работы. Работа состоит из введения, трех глав и списка цитируемых источников (138 наименований). Общий

Таблица 1. Кристаллографические характеристики

№	Формула соединения	Пр. гр	a , Å
1	$K_2(H_5O_2)(H_3O)[(UO_2)_2(SeO_4)_4(H_2O)_2](H_2O)_4$	$C2/c$	17.879
2	$K(H_5O_2)[(UO_2)_2(SeO_4)_3(H_2O)]$	$P2_1/c$	11.456
3	$K(UO_2)(SeO_4)(OH)(H_2O)$	$P2_1/c$	8.041
4	$Ni_2(UO_2)_3(SeO_4)_5(H_2O)_{16}$	$P-1$	10.432
5	$[CH_6N_3]_2[(UO_2)_2(SeO_4)_3]$	$P2$	9.945
6	$[CH_3CONH_3](H_5O_2)_2(H_3O)[(UO_2)_3(SeO_4)_5](H_2O)_4$	$P2_1/c$	8.636
7	$(CH_3NH_3)_4(H_3O)_2[(UO_2)_5(SeO_4)_8(H_2O)](H_2O)_4$	$Pca2_1$	31.510
8	$[C_2H_8N][[(UO_2)(SeO_4)(SeO_2OH)]]$	$P2_1/n$	8.475
9	$[C_2H_8N]_3[(UO_2)(SeO_4)_2(HSeO_4)]$	$P2_1/c$	12.746
10	$[C_2H_8N]_2[(UO_2)(SeO_4)_2(H_2O)](H_2O)_2$	$Pnma$	7.618
11	$[C_2H_8N][[(UO_2)(SeO_4)_2(H_2O)](H_3O)]$	$P-1$	7.619
12	$(CH_3(CH_2)_3NH_3)(H_5O_2)[(UO_2)_2(SeO_4)_3(H_2O)]$	$P2_1$	8.391
13	$[NH_3(CH_2)_9NH_3][[(UO_2)(SeO_4)(SeO_2OH)](NO_3)]$	$P-1$	10.748
14	$[C_9H_{24}N_2]_2[(UO_2)_3(SeO_4)_5(H_2O)_2](H_2O)_x$	$P6_3/mmc$	19.557
15	$[(H_3O)(H_2O)](H_9O_4)[C_8H_{16}O_4][[(UO_2)_2(SeO_4)_3(H_2O)]]$	$P2_1/c$	10.733
16	$(H_5O_2)_2(H_3O)_2[(C_{10}H_{20}O_5)_2][[(UO_2)_3(SeO_4)_5(H_2O)]]$	$C2/c$	24.584
17	$(H_5O_2)(H_3O)_3[C_{10}H_{20}O_5]_5[(UO_2)_3(SeO_4)_5(H_2O)]$	$P2_1/m$	11.675
18	$K[C_{10}H_{20}O_5][[(UO_2)(SeO_4)(HSeO_4)(H_2O)]]$	$Pna2_1$	15.376

объем работы составляет 237 страниц, в том числе 65 рисунков и 55 таблиц.

Благодарности. Работа выполнена на кафедре кристаллографии геологического факультета СПбГУ под руководством доктора геол.-мин. наук профессора С.В. Кривовичева, которому автор выражает искреннюю благодарность за постоянную помощь и поддержку на всех этапах проведения исследований. Автор признателен Бритвину С.Н., Золотареву А.А. мл., Сийдре О.Й. за консультации и помощь в проведении экспериментов. Особую благодарность за поддержку и понимание автор выражает Изатулиной А.Р. Выполнение данной работы стало возможным при сотрудничестве с коллегами из университета Нотр-Дам (США) и особенно П.К. Бернсом, а также с

изученных соединений.

$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\alpha, ^\circ$	$\beta, ^\circ$	$\gamma, ^\circ$	R_1	Тип комплекса	№
8.152	17.872	90	96.94	90	0.041	11/2c	1
10.231	14.809	90	101.90	90	0.055	12/3d	2
8.036	11.603	90	106.92	90	0.032	c1/1c	3
11.066	17.875	89.11	89.99	61.88	0.035	13/5a	4
9.727	10.151	90	90.21	90	0.085	12/3m	5
18.730	21.122	90	94.38	90	0.056	13/5b	6
10.363	16.241	90	90	90	0.086	15/8b	7
12.264	10.404	90	95.23	90	0.067	11/2d	8
12.426	14.993	90	113.43	90	0.049	c1/3b	9
12.181	19.258	90	90	90	0.044	c1/2a	10
7.564	12.101	89.27	79.56	82.36	0.029	c1/2a	11
12.360	10.915	90	101.57	90	0.045	12/3j	12
13.885	14.636	109.96	103.21	90.41	0.038	11/2d	13
19.557	47.878	90	90	120	0.132	13/5d	14
12.283	22.708	90	110.10	90	0.070	12/3j	15
11.732	19.071	90	103.26	90	0.074	13/5c	16
18.989	12.205	90	112.28	90	0.068	13/5c	17
13.262	10.775	90	90	90	0.068	c1/2a	18

сотрудниками Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН и особенно Тананаевым И.Г., которым автор выражает свою признательность.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

1. Впервые получены и структурно охарактеризованы 18 новых селенатов уранила с неорганическими и органическими катионами. Из них 2 являются селенит-селенатами. Основой кристаллических структур являются комплексы, образованные объединением пентагональных бипирамид уранила с тетраэдрическими оксоанионами $[\text{Se(VI)}\text{O}_4]^{2-}$ и треугольными

пирамидами $[\text{Se(IV)O}_3]^{2-}$. Для селенатов уранила характерно преобладание слоистых и цепочечных комплексов.

Для атомов шестивалентного урана характерно образование линейных уранил-ионов $[\text{O}=\text{U}=\text{O}]^{2+}$, которые в экваториальной плоскости координированы четырьмя, пятью или шестью дополнительными анионами. В образованных таким образом бипирамидах апикальные атомы кислорода почти полностью валентно насыщены, тогда как для валентного насыщения экваториальных анионов необходимо образование дополнительных химических связей. Как следствие, уранильные полиэдры обычно полимеризуются друг с другом только через экваториальные вершины и ребра, что приводит к преобладанию среди минералов и синтетических соединений уранила слоистых структур.

В структурах селенатов уранила преобладают комплексы, в которых полиэдры объединяются главным образом по вершинам. Для описания подобных структур наиболее удобным методом является использование графов. Топология комплекса может быть описана графом, в котором вершины соответствуют координационным полиэдрам, а присутствие ребра между соседними вершинами говорит о наличии мостикового атома кислорода между двумя соседними координационными полиэдрами. Таким образом, каждому комплексу можно сопоставить черно-белый граф, который является весьма эффективным для выявления таких особенностей стереохимии комплексных анионов, как структурный (топологический) и геометрический изомеризм.

На сегодняшний день известно 97 структур, содержащих уранил–селенатные комплексы. Среди них 1 островной, 23 цепочечных, 67 слоистых, 3 каркасных комплекса и 3 уранил–селенатных нанотрубки. Для обозначения различных типов структурных единиц в работе приняты условные обозначения: островные, цепочечные, слоистые и каркасные комплексы обозначаются как in/my , cn/my , ln/my и fn/my , соответственно. Первыми латинскими буквами (i , c , l , f) обозначается тип структурного комплекса, n : m указывает соотношение $\text{U} : \text{Se}$, а y – это буквенное обозначение, взятое в алфавитном порядке.

Структурные типы 18 изученных соединений, изображенные в полиэдрических и графических аспектах представлены в таблице 2. Пентагональные дипирамиды урана соответствуют вершинам черного цвета, селенатные группировки – вершинами белого цвета, а связи между ними изображаются простыми ребрами. Так, в первой строке

Таблица 2. Уранил-селенатные комплексы изученных соединений (пентагональные бипирамиды урана окрашены в серый цвет и размечены крестиками, селенатные тетраэдры окрашены в темно-серый цвет и разлинованы) и соответствующие им графы (черные вершины соответствуют полиэдрам урана, а белые – полиэдрам селена).

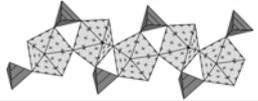
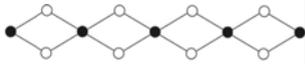
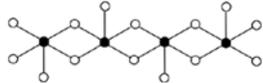
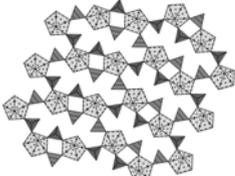
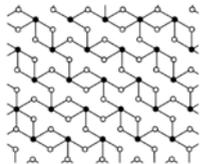
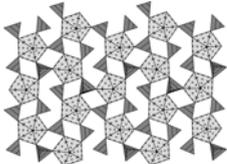
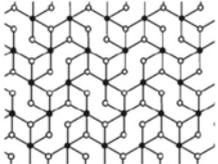
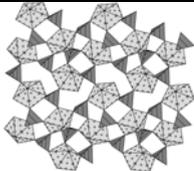
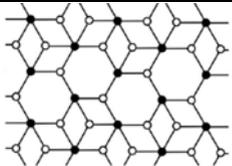
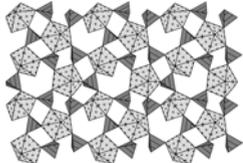
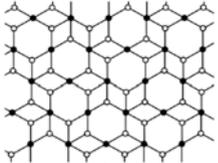
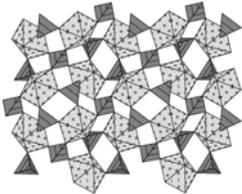
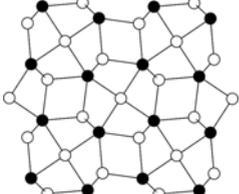
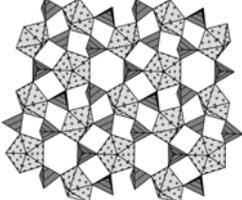
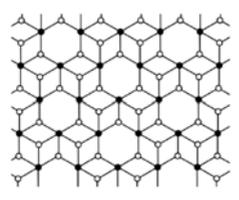
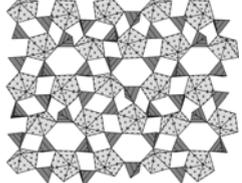
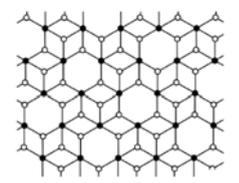
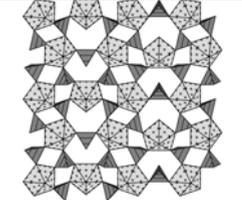
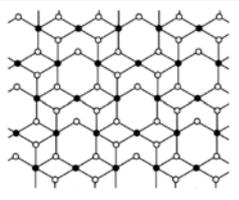
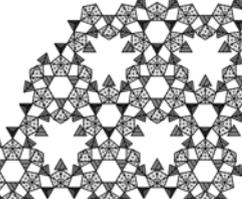
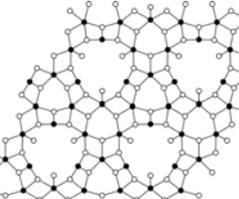
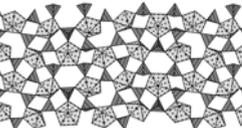
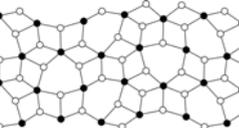
Тип комплекса	Структурный комплекс	Граф	№ соединения
c1/1c			3
c1/2a			10, 11, 18
c1/3b			9
11/2c			1
11/2d			8, 13
12/3d			2
12/3j			12, 15

Таблица 2. Продолжение.

12/3m			5
13/5a			4
13/5b			6
13/5c			16, 17
13/5d			14
15/8b			7

таблицы показана структура цепочечного комплекса в соединении $K(UO_2)(SeO_4)(OH)(H_2O)$ (**3**) и соответствующий граф этой структурной единицы, который будет обозначаться c1/1c.

2. В структурах селенатов уранила с неорганическими катионами, включая 4 соединения, изученных автором, связь уранил-селенатных комплексов в трехмерную постройку обеспечивается за счет одновалентных катионов и октаэдрически координированных двухвалентных катионов.

Известен 21 уранил-селенат с одновалентными и двухвалентными катионами, включая 4 соединения, изученные автором (табл. 1). Среди этих соединений большинство (14) являются слоистыми, четыре – цепочечными, два – каркасными и одно содержит уранил-селенатные нанотрубулены.

В структурах селенатов уранила одновалентные катионы могут располагаться в пустотах каркасов (например, $Na_2[(UO_2)_2(SeO_4)_3(H_2O)_2] \cdot 6.5H_2O$ (Баева и др., 2006а)), в межслоевом пространстве (например, $Rb_2[(UO_2)_2(SeO_4)_3(H_2O)_2](H_2O)_4$ (Krivovichev, Kahlenberg, 2005а), $Na_2[UO_2(SeO_4)_2](H_2O)_4$ (Михайлов и др., 2001)), а также между уранил-селенатными цепочками (например, соединение **3** (см. Табл. 1), $Rb[UO_2SeO_4(OH) \cdot H_2O]$ (Шишкина и др., 2001)). В слоистых и цепочечных структурах атомы щелочных металлов связывают между собой уранил-селенатные структурные комплексы. Так, в структуре слоистого соединения **1** атомы калия окружены семью атомами кислорода с расстояниями $K-O = 2.70-2.98 \text{ \AA}$. Из семи связей $K-O$ только две ($K-O = 2.71-2.92 \text{ \AA}$) приходится на молекулы воды из межслоевого пространства. Пять остальных связей образованы с атомами кислорода, входящими в состав уранил-селенатных слоев. В одном слое атомы калия координированы двумя концевыми атомами кислорода селенатных тетраэдров ($K-O12 = 2.792(9) \text{ \AA}$ и $K-O2 = 2.800(9) \text{ \AA}$) и одним атомом кислорода, принадлежащим уранил-катиону ($K-O11 = 2.980(7) \text{ \AA}$). Во втором слое атомы К связаны с одним концевым атомом кислорода селенатного тетраэдра ($K-O7 = 2.860(8) \text{ \AA}$) и одним атомом кислорода, принадлежащим уранил-катиону ($K-O11=2.891(8) \text{ \AA}$).

В структуре соединения **2** (рис. 1а) атомы калия располагаются между уранил-селенатными слоями и координируются только атомами кислорода, входящими в состав слоев (рис. 1б). В одном слое атомы калия связаны с тремя атомами кислорода, принадлежащим уранил-

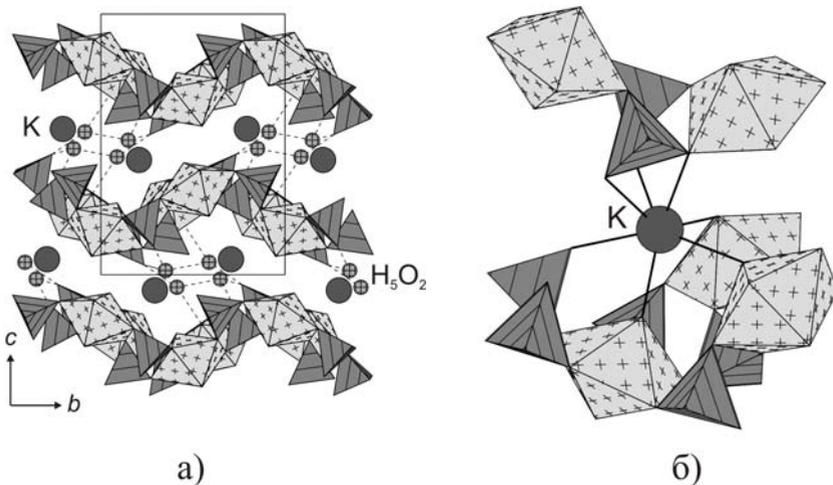


Рис. 1. Кристаллическая структура **2** (а); координация атома K^+ в структуре **2** (б) (полиэдры урана окрашены в светло-серый цвет и размечены крестиками, селенатные тетраэдры окрашены в темно-серый цвет и разлинованы).

катионам ($K-O1=2.767(10)$ Å, $K-O5=2.865(10)$ Å и $K-O10=2.972(10)$ Å) и одним концевым атомом кислорода селенатного тетраэдра ($K-O16=2.910(10)$ Å). Во втором слое атомы калия координированы двумя концевыми атомами кислорода селенатных тетраэдров ($K-O16=2.763(10)$ Å и $K-O12=3.020(12)$ Å), а также одним мостиковым атомом кислорода с расстоянием $K-O8=2.888(9)$ Å.

Таким образом, для одновалентных катионов (таких как K^+) координация осуществляется главным образом за счет концевых атомов кислорода тетраэдров $[SeO_4]^{2-}$ и атомов кислорода уранил-ионов.

Двухвалентные катионы в структурах селенатов уранила могут располагаться в межслоевом пространстве (например, соединение **4** (Гуржий, Кривовичев, 2008), α - и β - $Mg_2[(UO_2)_3(SeO_4)_5](H_2O)_{16}$ (Krivovichev, Kahlenberg, 2004)), а также между уранил-селенатными цепочками (например, $Mg[(UO_2)(SeO_4)_2(H_2O)](H_2O)_4$ и $Zn[(UO_2)(SeO_4)_2(H_2O)](H_2O)_4$ (Krivovichev, Kahlenberg, 2005)).

В структуре слоистого соединения $Ni_2(UO_2)_3(SeO_4)_5(H_2O)_{16}$ (Гуржий, Кривовичев, 2008) имеют место два кристаллографически независимых атома никеля, каждый из которых октаэдрически координирован шестью молекулами воды. Так, длины связей $Ni - H_2O$ в

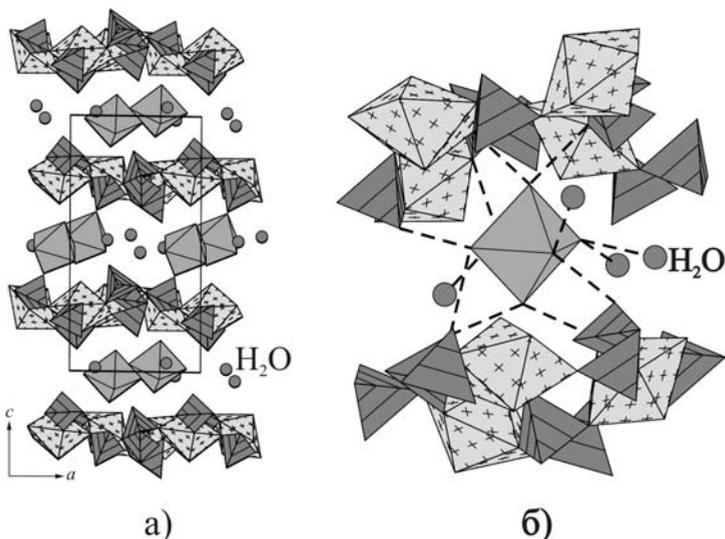


Рис. 2. Кристаллическая структура 4 (а); координация комплекса $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (показаны серым цветом, неразмечены) в структуре 4 (б) (условные обозначения см. рис. 1).

структуре 4 находятся в интервале 2.04 – 2.08 Å. Комплексы $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ связывают уранил-селенатные слои между собой за счет водородных связей.

3. В структурах селенатов уранила с органическим катионами, включая 14 соединений, изученных автором, образование структуры регулируется системой водородных связей и соотношением гидрофобных и гидрофильных частей молекул с пустотами и плотными фрагментами неорганических комплексов.

На 2009 год известны 72 селената уранила с органическими катионами разной структуры и состава (цепочки с разной длиной алифатической составляющей, разветвленные молекулы), включая 14 новых соединений, изученных автором (табл. 1). Среди этих соединений большинство (55) являются слоистыми, одно – островным, 15 – цепочечными и два содержат селенатоуранилатные нанотрубулены.

Рассмотрим некоторые примеры соединений, наиболее ярко отражающих отдельные принципы организации структур селенатов уранила. Основу структуры 7 составляют слоистые комплексы состава $[(\text{UO}_2)_5(\text{SeO}_4)_8(\text{H}_2\text{O})]^{6-}$, параллельные плоскости (001). В структуре соединения присутствуют два типа полиэдров уранила: пентагональные бипирамиды UO_7 и бипирамиды $\text{UO}_6(\text{H}_2\text{O})$. Тетраэдрически координированные селенатные тетраэдры SeO_4 являются тридентантно-

мостиковыми. Граф слоя состоит из четырехчленных и шестичленных циклов (табл. 2). Топология двумерных комплексов относится к типу 15/8b. В структуре присутствуют четыре кристаллографически независимые протонированные молекулы метиламина. Каждая аминная группа этих молекул образует три водородные связи с атомами кислорода неорганического слоя, и с молекулами оксония. Это видно по достаточно коротким межатомным расстояниям $N \cdots O$, находящимся в пределах 2.8 – 3.0 Å.

Основу структуры **12** составляют слоистые комплексы состава $[(UO_2)_2(SeO_4)_3(H_2O)]^{2-}$ (рис. 3), параллельные плоскости (100). Топология двумерных комплексов относится к типу 12/3j и является весьма распространенной среди селенатов уранила. Граф 12/3j сложен четырех- и шестичленными циклами. Заряд неорганического слоя

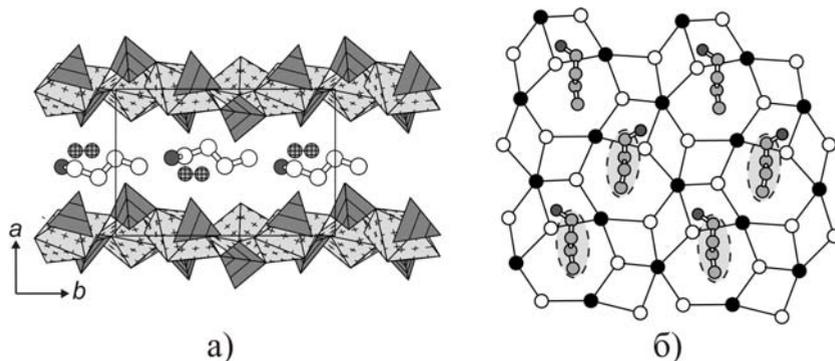


Рис. 3. Кристаллическая структура **12** (а) (условные обозначения см. рис. 1); взаимное расположение протонированных молекул бутиламина и графа уранил-селенатного комплекса в структуре **12** (б) (черные вершины соответствуют полиэдрам урана, а белые – полиэдрам селена; штрихом выделена алифатическая цепочка молекулы).

$[(UO_2)_2(SeO_4)_3(H_2O)]^{2-}$ компенсируется протонированными молекулами бутиламина и комплексами $(H_5O_2)^+$. Углеводородные части органических молекул ассоциируют в структуре **12** с большими шестичленными циклами, тогда как аминные окончания молекул тяготеют к плотным четырехчленным циклам. Такой характер организации органических молекул в межслоевом пространстве является подтверждением принципа гидрофильных и гидрофобных зон (Кривовичев, Гуржий, Тананаев, Мясоедов, 2006а). Этот принцип может быть сформулирован 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.

Структура соединения **13** (рис. 4а) основана на неорганических слоях состава $[(\text{UO}_2)(\text{SeO}_4)(\text{SeO}_2\text{OH})]^-$, параллельных плоскости (001) и разделённых протонированными молекулами 1,9-диаминононана и $[\text{NO}_3]^-$ группами. Топология уранил-селенатных комплексов относится к типу 11/2d. Наиболее интересный аспект структуры соединения – самоорганизация протонированных молекул диаминононана в цилиндрическую супрамолекулярную структуру (рис. 4б). Молекулы 1,9-диаминононана, образующие мицеллоподобные агрегаты, в которых углеводородные цепочки уложены крестообразно – 2×2 . Мицеллы представляют собой цилиндры с эллиптическим сечением и шероховатой поверхностью, организованные по принципу гидрофильных – гидрофобных взаимодействий. Гидрофобные

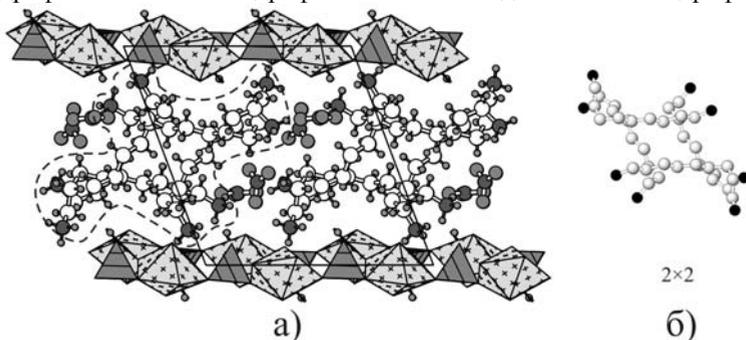


Рис. 4. Кристаллическая структура **13** (а) (условные обозначения см. рис. 1, штрихом выделен мицеллоподобный агрегат); организация протонированных цепочечных молекул диаминов по принципу крест-накрест (б).

(алифатические) части цепочек располагаются внутри цилиндров, тогда как гидрофильные концевые группы формируют неровную боковую поверхность. Между собой цилиндры разделены плоскостями $[\text{NO}_3]^-$ групп. Схожий принцип («крест – накрест») упаковки протонированных молекул наблюдается в соединении $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{N}_2]_3[(\text{UO}_2)_4(\text{SeO}_4)_8](\text{H}_2\text{O})_5 - 3 \times 3$ (Krivovichev et al., 2005) и в структуре цинк-фосфита $\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{NH}_3 \cdot \text{Zn}_3(\text{HPO}_3)_4 - 1 \times 1$ (Holtby et al., 2007).

Основу структуры **15** (рис. 5) составляют слоистые комплексы состава $[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$, образованные объединением

координационных полиэдров урана и селена через мостиковые атомы кислорода. Уранил-селенатные слои параллельны плоскости (110). Топология этих комплексов относится к типу 12/3j. В межслоевом пространстве структуры располагаются молекулы 12-краун-4-эфира. Заряд неорганического слоя $[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ компенсируется комплексами $(\text{H}_3\text{O})^+$ и $[(\text{H}_3\text{O})(\text{H}_2\text{O})]^+$, которые, посредством водородных связей, объединяют неорганические слои с молекулами краун-эфира.

Образование структур гибридных органо-неорганических соединений с протонированными органическими молекулами осуществляется посредством водородных связей между органическими и неорганическими субструктурными комплексами.

В случае малоразмерных молекул с одной аминогруппой водородные связи могут иметь место как с одним неорганическим комплексом (например, структура **10**), так и с двумя соседними (структура **12**), в отличие от диаминных молекул, которые образуют связи с двумя соседними уранил-селенатными элементами.

Длинноцепочечные молекулы имеют тенденцию к образованию мицелл с гидрофильной поверхностью, сформированной аминными группами. В таких структурах (структура **13**) мицеллы выступают в роли связующих агентов между неорганическими субструктурными комплексами.

Основным структурным принципом строения органо-неорганических композитных соединений уранила с электронейтральными молекулами является трансляция взаимодействий между органическим и неорганическим компонентами посредством протонированных

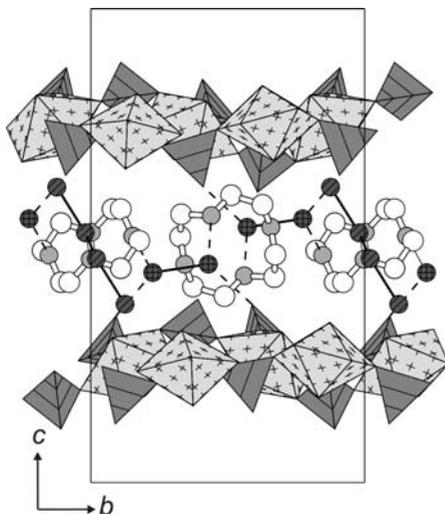


Рис. 5. Кристаллическая структура **15** (условные обозначения см. рис. 1, пунктиром показаны водородные связи; атомы углерода, кислорода и оксидные комплексы показаны белым, серым и темно-серым цветами, соответственно).

комплексов из молекул воды (например, структура **16**) или одновалентных катионов (структура **18**).

Заключение. Изученные автором 18 новых соединений селенатов уранила, расширяют представление о кристаллохимии и принципах самоорганизации в уранил-селенатных природных и технологических системах, что представляет интерес с точки зрения изучения поведения урана в зонах окисления урановых месторождений, геологических могильниках радиоактивных отходов, а также в производственных процессах переработки отработавшего ядерного топлива. Проведенный анализ всех известных структур селенатов уранила вносит существенный вклад в изучение кристаллохимических особенностей актинид-содержащих соединений.

Список публикаций по теме диссертации:

1. Кривовичев С.В., Гуржий В.В., Тананаев И.Г., Мясоедов Б.Ф. Зависимость топологии неорганического комплекса от молекулярной структуры амина в слоистых селенатах уранила // Доклады РАН. 2006. Т. 409. №5. С. 625-629.
2. Кривовичев С.В., Гуржий В.В., Тананаев И.Г., Мясоедов Б.Ф. Микроскопическая модель кристаллогенезиса из водных растворов селената уранила // Зап. Рос. минер. общ. 2007. Т. 136. №7. С. 91-114.
3. Гуржий В.В., Кривовичев С.В. Синтез и кристаллическая структура нового селената уранила $Ni_2(UO_2)_3(SeO_4)_5(H_2O)_{16}$ // Вестник СПбГУ. Серия 7. 2008. №3. С. 33-40.
4. Гуржий В.В., Бессонов А.А., Кривовичев С.В., Тананаев И.Г., Армбрустер Т., Мясоедов Б.Ф. Кристаллохимия селенатов с минералоподобными структурами. VIII. Бутлеритовые цепочки в структуре $K(UO_2)(SeO_4)(OH)(H_2O)$ // Зап. Рос. минер. общ. 2009. Т. 138. №1. С. 130-136.
5. Krivovichev S.V., Gurzhiy V.V., Tananaev I.G., Kahlenberg V., Myasoedov B.F. Amine-templated uranyl selenates with chiral $[(UO_2)_2(SeO_4)_3(H_2O)]^{2-}$ layers: topology, isomerism, structural control // Z. Kristallogr. 2009. V. 224. P. 316-324.
6. Кривовичев С.В., Гуржий В.В., Тананаев И.Г., Мясоедов Б.Ф. Селенаты уранила с органическими темплатами: принципы строения и особенности самоорганизации // Рос. хим. журн. 2009. Т. 53. № 1. С. 16-22.
7. Кривовичев С.В., Гуржий В.В., Тананаев И.Г., Мясоедов Б.Ф. Зависимость топологии неорганического комплекса от молекулярной

- структуры амина в слоистых селенатах уранила // Федоровская сессия 2006. Тез. докл. СПб. 2006. С. 181-183.
8. Гуржий В.В., Бессонов А.А., Кривовичев С.В., Тананаев И.Г., Армбрустер Т., Мясоедов Б.Ф. Синтез и кристаллическая структура $K(UO_2)(SeO_4)(OH)(H_2O)$ // V Рос. конф. Радиохимия-2006. Тез. докл. Дубна. 2006. С. 73.
 9. Gurzhiv V.V., Krivovichev S.V., Burns P.C. Synthesis and crystal structure of a new uranyl selenite(IV) – selenate(VI) $[C_9H_{24}N_2][(UO_2)(SeO_4)(SeO_2OH)](NO_3)$ // XVI Межд. сов. по кристаллохимии и рентгенографии минералов. Тез. докл. Миасс. 2007. С. 151-152.
 10. Gurzhiv V.V., Krivovichev S.V. Amine-Templated Uranyl Selenates: New Structures // Structural Chemistry of Actinide and Lanthanide Inorganic Compounds. Тез. докл. Царское Село. 2007. С. 42.
 11. Гуржий В.В., Кривовичев С.В., Армбрустер Т. Синтез и кристаллическая структура $Ni_2(UO_2)_3(SeO_4)_5(H_2O)_{16}$ // II Межд. конф. "Кристаллогенезис и минералогия". Тез. докл. СПб. 2007. С. 74-75.
 12. Кривовичев С.В., Гуржий В.В., Тананаев И.Г., Мясоедов Б.Ф. Микроскопическая модель кристаллогенезиса из водных растворов селената уранила // II Межд. конф. "Кристаллогенезис и минералогия". Тез. докл. СПб. 2007. С. 392-393.
 13. Гуржий В.В., Кривовичев С.В. Синтез, структура и геометрические особенности нового селената уранила $[CH_6N_3]_2[(UO_2)_2(SeO_4)_3]$ // Минералогические музеи. Тез. докл. СПб. 2008. С. 96.
 14. Гуржий В.В., Кривовичев С.В. Органо-неорганические композиты с электронейтральными молекулами: синтез и структура двух новых селенатов уранила // Третья Рос. школа по радиохимии и ядерным технологиям. Тез. докл. Озерск. 2008. С. 104.
 15. Gurzhiv V.V., Krivovichev S.V. New modification of $KHSeO_4$ containing spiral chains of hydrogen-bonded selenate tetrahedra // Sixth International Conference on Inorganic Materials. Тез. докл. Dresden. 2008.
 16. Гуржий В.В., Кривовичев С.В. Принцип строения органо-неорганических композитных соединений уранила с электронейтральными молекулами // Федоровская сессия. Тез. докл. СПб. 2008. С. 166-168.