

ПОНИЖЕНИЕ РАЗМЕРНОСТИ В ОКСИСОЛЯХ УРАНИЛА С
МОНОВАЛЕНТНЫМИ КАТИОНАМИ

**Ковругин В.М. (kovrugin_vm@hotmail.com), Гуржий В.В.
(vladgeo17@mail.ru), Кривовичев С.В. (skrivovi@mail.ru)**

Санкт-Петербургское отделение. СПбГУ

DIMENSIONAL REDUCTION IN URANYL OXYSALTS WITH
MONOVALENT CATIONS

Kovrugin V.M., Gurzhiy V.V., Krivovichev S.V.

Saint Petersburg branch, Saint Petersburg State University

Неорганические соединения оксисолей уранила характеризуются огромным разнообразием структур и химических составов. Корреляцию состав–структура в этом классе неорганических соединений можно провести, используя принцип понижения размерности, впервые предложенный Дж. Лонгом с соавторами (Long et al, 1996). Позднее, принцип был применен к различным материалам, включая широкий класс тройных соединений, органо-неорганические композиты, а также обобщен для некоторых систем неорганических оксисолей (Krivovichev, 2009) и в том числе для класса оксисолей уранила с моновалентными катионами (Kovrugin et al, 2012).

В соответствии с принципом понижения размерности введение ионного реагента и воды в структуру исходного соединения приводит к образованию его производных с пониженной размерностью структурных единиц. Взаимоотношения между разнообразными составами и структурами в классе неорганических оксисолей уранила с общей формулой $A_n(\text{UO}_2)_p(\text{TO}_4)_q(\text{H}_2\text{O})_r$ (A^+ = моновалентный катион; T^{6+} = S, Se, Cr, Mo) удобно наглядно изображать на композиционной диаграмме $\text{UO}_2\text{TO}_4\text{--}A_2\text{TO}_4\text{--H}_2\text{O}$ (рис.). На диаграмме можно экспериментально выделить зоны, в которых структурные единицы соединений имеют одинаковую размерность: 0D (островные), 1D (цепочечные), 2D (слоистые), 3D (каркасные). Определение точных границ между зонами различной размерности носит умозрительный характер. Тем не менее, некоторые границы выделяются явно. В частности, соединения с общей формулой $A_2(\text{UO}_2)(\text{TO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ кристаллизуются в 1D ромбической (Kovrugin et al, 2012) и 2D моноклинной (Кривовичев, 2008) модификации. Таким образом, точка **11** на диаграмме, соответствующая указанной общей химической формуле, располагается на границе между 1D–2D зонами.

Для демонстрации принципа размерностного понижения в системе, рассмотрим линию на диаграмме, соединяющую левый и верхний углы диаграммы. Линия описывает соединения состава $A_n(\text{UO}_2)_p(\text{TO}_4)_q$. Точки **23**, **29**, **27** и **35** отвечают соединениям с размерностью структурных единиц равной 3, 2, 1 и 0 соответственно. Точки **16** и **8** располагаются на границах между 2D–3D и 1D–2D зонами соответственно. Таким образом, постепенное увеличение содержания компонента $A_2\text{TO}_4$ в структуре соединений

указанного состава от точки **23** до **35** приводит к понижению размерности кристаллических структур неорганических оксисолей уранила, что полностью согласуется с принципом понижения размерности.

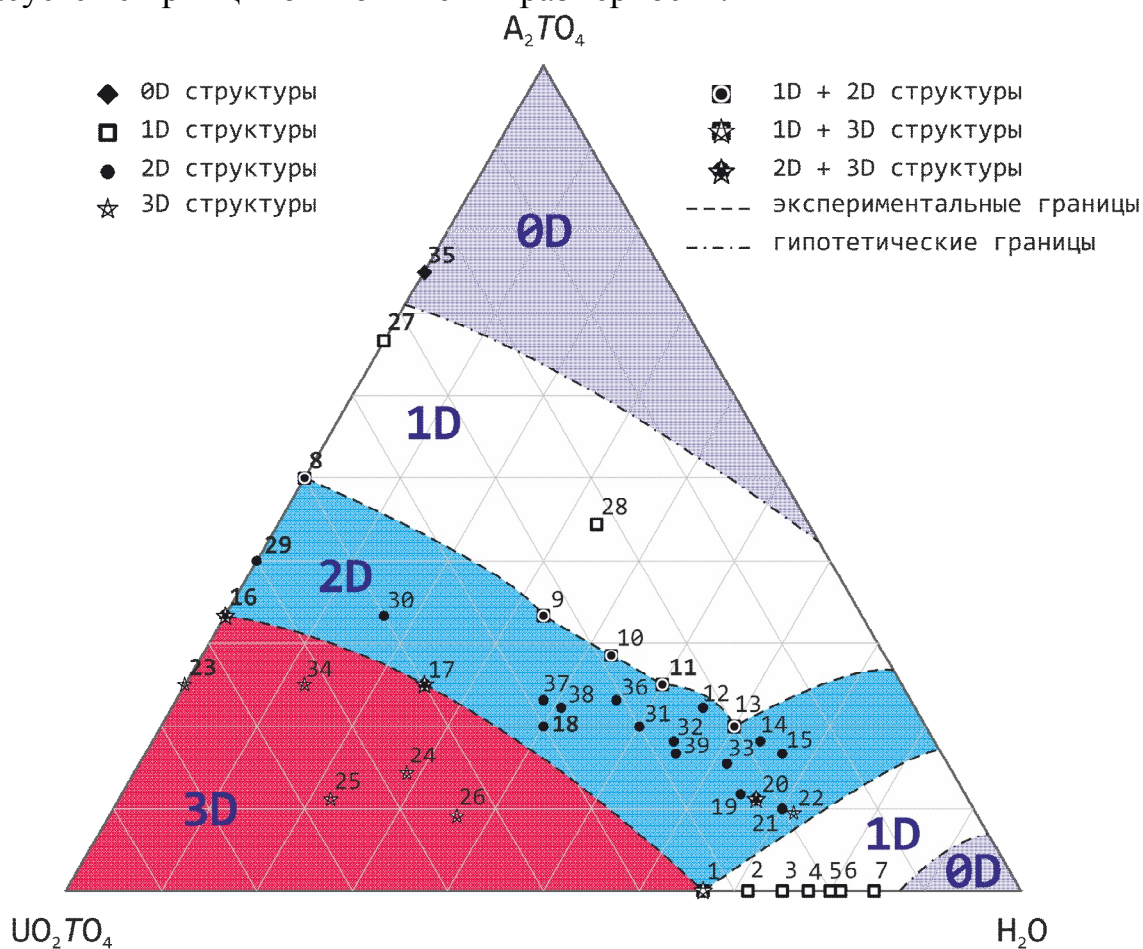


Рис. Зоны различной зональности структурных единиц оксисолей уранила на композиционной диаграмме $UO_2TO_4-A_2TO_4-H_2O$.

Работа выполнена при поддержке ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" (госконтракт 02.740.11.0326) и гранта из бюджета Санкт-Петербургского государственного университета (шифр 3.37.84.2011).

Кривовичев С.В. Кристаллохимия селенатов с минералоподобными структурами. V. Кристаллические структуры $(H_3O)_2[(UO_2)(SeO_4)_2(H_2O)](H_2O)_2$ и $(H_3O)_2[(UO_2)(SeO_4)_2(H_2O)](H_2O)$ – новых соединений с ромбоклазовой и гольдичитовой топологией. // Зап. Всерос. мин. о-ва, 2008, т. 137 (1), с. 54–61.

Kovrugin V.M., Gurzhiy V.V., Krivovichev S.V. Structural topology and dimensional reduction in uranyl oxysalts: eight novel phases in the methylamine– $(UO_2)(NO_3)_2-H_2SeO_4-H_2O$ system. // Struct. Chem., 2012, DOI: 10.1007/s11224-012-0001-7.

Krivovichev S.V. Structural Crystallography of Inorganic Oxysalts. Oxford: Oxford University Press, 2008.

Long J.R., McCarty L.S., Holm R.H. A Solid-State Route to Molecular Clusters: Access to the Solution Chemistry of $[Re_6Q_8]^{2+}$ (Q = S, Se) Core-Containing Clusters via Dimensional Reduction. // J. Am. Chem. Soc., 1996, v. 118, pp. 4603–4616.