Journal of Siberian Federal University. Chemistry 2 (2009 2) 133-149
~ ~ ~

УДК 548.5

Микроскопическая модель кристаллогенезиса из водных растворов селената уранила

С.В. Кривовичев[а], И.Г. Тананаев[б]*
[а] Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
[б] Институт физической химии и электрохимии РАН им. Фрумкина, Ленинский проспект, 31, Москва, 119991 Россия [1]

Received 20.05.2009, received in revised form 27.05.2009, accepted 04.06.2009

Проведенные экспериментальные исследования продуктов кристаллизации из водных растворов селената уранила позволили предложить основные параметры качественной модели кристаллогенезиса в таких системах. В качестве направлений дальнейших исследований можно наметить: (а) изучение комплексообразования в растворах селената уранила спектроскопическими методами и методом рассеяния синхротронного излучения; (б) исследование кинетики кристаллизации рентгеновскими дифракционными методами in situ; (в) моделирование кинетических параметров на основе конденсации циклических тетрамеров в растворе; (г) дальнейшую разработку моделей самоорганизации в системах с органическими темплатами. Полученные данные представляют интерес для изучения наноуровневых процессов самоорганизации в ураносодержащих системах и могут служить руководством для создания ураносолевых наноструктурированных материалов.

Ключевые слова: селенаты уранила, кристаллогенезис, строительные блоки, самоорганизация, структура.

Введение

Изучение механизмов кристаллогенезиса на молекулярном и надмолекулярном (нано) уровне представляет собой одну из наиболее актуальных задач современной науки о веществе. Понимание факторов, контролирующих процессы зарождения (нуклеации) и роста кристаллической структуры, необходимо для разработки принципов дизайна материалов с заданными свойствами, в том числе наночастиц и более сложных иерархически самоорганизованных наноструктур. Мир минералов представляет немало примеров уникальных по своему строению материалов, весьма часто основанных на наноразмерных блоках различной размерности, не имеющих аналогов среди известных синтетических соединений [1-3]. Как правило, эти высокосложные структуры имеют место для редких минералов, встречающихся в весьма ограниченных типах геохимических обстановок. Вместе с тем, именно эти минералы представляют наибольший интерес с точки зрения современной науки о материалах. Для изучения принципов нуклеации и роста таких уникальных образований необходимо

* Corresponding author E-mail address: geohki@mail.ru
1 © Siberian Federal University. All rights reserved

создание микроскопических моделей кристаллогенезиса на основе теоретических и экспериментальных данных. Качественными параметрами таких моделей обычно являются структура и эволюция атомно-молекулярных комплексов и особенности их самоорганизации при встраивании в кристалл. На основе этих представлений строятся количественные модели, основанные на кинетических и термодинамических расчетах с привлечением квантово-механических вычислений. К сожалению, в настоящее время не существует прямых способов наблюдения последовательностей структурной эволюции вещества в процессе роста кристаллов. Качественные микроскопические модели строятся на основании косвенных данных, таких как спектроскопические и масс-спектрометрические данные о структуре растворов, включая данные ядерно-магнитного резонанса (ЯМР), спектроскопии тонкой структуры рентгеновского поглощения (EXAFS), рассеяние синхротронного излучения и т.п. За последние годы накопился немалый массив экспериментальных данных и теоретических моделей по образованию микропористых структур ввиду их важных индустриальных приложений как ион-обменников, адсорбентов, мембранных материалов для сепарации газов, катализаторов, аккумуляторов солнечной энергии и т.п. Получены важные результаты по микроскопическим механизмам роста силикатных и алюмосиликатных цеолитов [4-6], фосфатов алюминия, галлия и железа [7-11]. При создании пористых материалов часто используются темплаты – органические молекулы различной формы и состава, взаимодействие которых с неорганическим каркасом исчерпывается водородными связями. Как правило, это амины, состоящие из углеводородной (гидрофобной) структуры и аминных (гидрофильных) групп. Согласно принятым представлениям, роль темплатов может быть различной – от структуроопределяющей до роли заполнителей пустот и каналов неорганической постройки. Аналогия «гость-хозяин» является в этом контексте наиболее употребительной.

Рассмотрим в качестве примера качественные микроскопические модели гидротермального кристаллогенезиса в семействе фосфатов галлия, алюминия, цинка, титана и железа [8,9,12,13]. Ниже перечислены основные источники для построения моделей.

1. Данные о последовательности кристаллизации фаз, включая переходные метастабильные состояния. Преемственность структурных блоков при фазовых трансформациях свидетельствует об их устойчивости в среде кристаллизации. Для фосфатов используются следующие понятия: координационные полиэдры катионов в структурах рассматриваются как первичные структурные блоки (ПСБ), тогда как их комплексы определяются как вторичные структурные блоки (ВСБ); вторичные структурные блоки, образующиеся в среде кристаллизации перед их вхождением в кристалл, могут отличаться от таковых в кристаллической структуре и именуются преднуклеационными структурными блоками (ПНСБ). Интересно, что наиболее распространенными ВСБ являются четверные комплексы, составленные из двух полиэдров металлов (Al, Ga, Zn, Ti, Fe) и двух фосфатных тетраэдров. Эти комплексы могут быть или простыми циклическими тетрамерами (четверными кольцами), или бициклическими тетрамерами (двумя тройными кольцами, объединенными общим ребром). Заметим, что подобные комплексы наблюдаются и для кристаллогенезиса цеолитов, где преобладающим полианионом в растворах часто служит кубический октамер D4R – сдвоенное четверное кольцо [5,14,15].

2. Данные, полученные из детального структурного анализа метастабильных фаз и конечных продуктов. Наиболее важными здесь представляются преемственность структуры ВСБ и ПНСБ и характер взаимодействия темплата с неорганическим каркасом. В последнем случае наибольший интерес представляет экспериментальное исследование влияния структурно-химических характеристик темплата на топологию неорганического комплекса, что создает возможность целенаправленного дизайна необходимой структуры, исходя из условий синтеза.

В данной работе проводится попытка построения качественной модели кристаллогенезиса из водных растворов селенатов уранила. Именно в этих системах нами был недавно получен ряд необычных результатов, включая открытие селенатоуранилатных нанотубуленов [16-21] и ряда других интересных структур [22-38]. Селенаты уранила не известны в природе как минералы, что вызвано, на наш взгляд, высокой растворимостью этих соединений в воде. Вместе с тем, именно благодаря этому обстоятельству селенатоуранилатные комплексы могут являться одной из форм переноса актинидов в условиях окружающей среды как в природных, так и в технологических процессах.

В общем построении модели мы следуем указанным выше принципам, опробованным для фосфатных систем. Отличие селенатов уранила состоит в том, что их кристаллизация происходит из водных растворов при комнатной температуре, что значительно облегчает задачу и не требует специальных приспособлений, таких как гидротермальные ячейки с прозрачными окнами для изучения фазовых трансформаций на синхротронных источниках. Образование метастабильных фаз, их растворение и морфологию можно наблюдать визуально, а структуру – при известных мерах предосторожности – исследовать на монокристаллах, извлекая кристаллы из раствора по мере его эволюции.

1. Структура селенатоуранилатных комплексов

Все известные на сегодняшний день селенаты уранила содержат структурные комплексы, образованные объединением координационных полиэдров урана и селена мостиковыми атомами кислорода. Как хорошо известно, для шестивалентного урана характерно образование линейного уранил-катиона $[O{=}U{=}O]^{2+}$ с короткими связями U=O (~ 0,18 нм). В экваториальной плоскости уранил-ион координируется четырьмя, пятью или шестью атомами кислорода, причем пятерная координация наиболее устойчива – именно она доминирует в селенатах уранила. Экваториальные связи U–O значительно длиннее уранильных и обычно находятся в пределах от 0,22 до 0,25 нм. Таким образом, преобладающая координация U^{6+} – пентагональная бипирамида. Шестивалентный селен имеет тетраэдрическую координацию, что приводит к образованию селенатного тетраэдра $[SeO_4]^{2-}$.

Наиболее удобно с точки зрения наглядности описывать топологическую структуру селенатоуранилатных комплексов при помощи теории графов [1]. При этом уранильные бипирамиды символизируются черными, а селенатные группы – белыми вершинами графа. Две вершины связаны ребром тогда, когда соответствующие им полиэдры связаны мостиковым атомом кислорода. Примеры описания селенатоуранилатных комплексов при помощи графов показаны на рис. 1 а–в. Интересно, что для большинства селенатов уранила графы представляют собой производные (миноры) от высокосимметричного правильного графа {**3.6.3.6**}, изображенного на рис. 1 е.

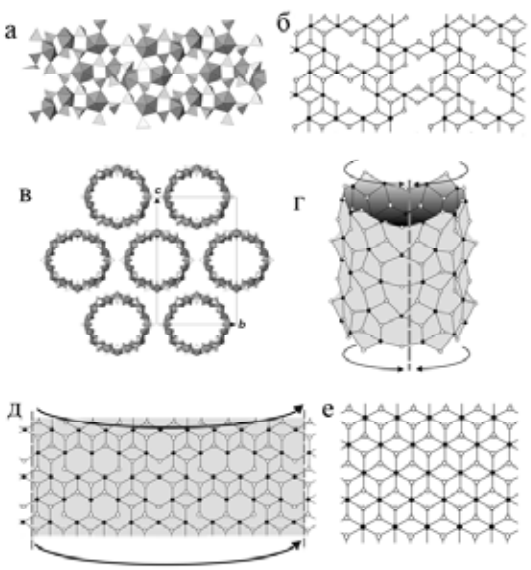

Рис. 1. Примеры описания селенатоуранилатных комплексов при помощи теории графов: слоистый комплекс в структуре $(H_3O)_2[C_{12}H_{30}N_2]_3[(UO_2)_4(SeO_4)_8](H_2O)_5$ (а) и его идеализированный граф (б); структура $(C_4H_{12}N)_{14}[(UO_2)_{10}(SeO_4)_{17}(H_2O)]$ (в); одномерный его пористый граф (г); топологическая структура нанотубулена, развернутая на плоскость (д); графы (б) и (д) как производные графа {**3.6.3.6**} (е)

2. Возможные структуры преднуклеационных структурных блоков в селенатах уранила

Как уже отмечалось, основными источниками информации о структуре ПНСБ являются данные о фазовых трансформациях в процессе генезиса и косвенные экспериментальные данные, полученные разнообразными спектроскопическими методами. Нами накоплен ряд предварительных данных о последовательности фазообразования из водных растворов селенатов уранила. При этом была обнаружена удивительная аналогия с фосфатными системами в гидротермальных условиях. Рассмотрим ряд наиболее ярких примеров.

Водные селенатоуранилаты магния. Кристаллы двух полиморфных модификаций $Mg_2[(UO_2)_3(SeO_4)_5](H_2O)_{16}$ и соединения $Mg[(UO_2)(SeO_4)_2(H_2O)](H_2O)_4$ были структурно охарактеризованы в работе [30]. Синтез этих соединений был осуществлен из водного раствора, приготовленного растворением оксида магния и нитрата уранила в селеновой кислоте. Раствор был помещен на часовое стекло и оставлен выпариваться в вытяжном шкафу. После 24 ч наблюдалось образование прозрачных дощатых кристаллов β-$Mg_2[(UO_2)_3(SeO_4)_5](H_2O)_{16}$. Параллельно с этим процессом наблюдалось и зарождение изометричных желтовато-зеленых кристаллов α-модификации. По истечении еще 24 ч кристаллы β-фазы полностью растворились и практически все пространство кристаллизатора было заполнено кристаллами α-$Mg_2[(UO_2)_3(SeO_4)_5](H_2O)_{16}$ с небольшим количеством кристаллов $Mg[(UO_2)(SeO_4)_2(H_2O)](H_2O)_4$. Таким образом, фаза β-$Mg_2[(UO_2)_3(SeO_4)_5](H_2O)_{16}$, несомненно, метастабильна, о чем свидетельствует и ее неустойчивость в воздушной атмосфере, что значительно затруднило процесс структурного исследования. Кристаллические структуры двух модификаций $Mg_2[(UO_2)_3(SeO_4)_5](H_2O)_{16}$ изображены на рис. 2 а, б. Они содержат слои из уранильных бипирамид и селенатных тетраэдров (рис. 2 в, г), топологии которых изображены на рис. 2 д, е. Очевидно, что графы обоих слоев очень близки, так как состоят из четырех- и шестичленных циклов, однако топологически различны, т.е. не могут быть преобразованы один в другого без разрыва ребер. В отличие от соединений $Mg_2[(UO_2)_3(SeO_4)_5](H_2O)_{16}$, структура $Mg[(UO_2)(SeO_4)_2(H_2O)](H_2O)_4$ содержит цепочечные комплексы с топологией графа на рис. 3 в. Кристаллогенетическая преемственность фаз отражается на близости топологий селенатоуранилатных комплексов – на рис. 3 серым цветом выделен циклический тетрамер – четверное кольцо, образованное циклической альтернативной

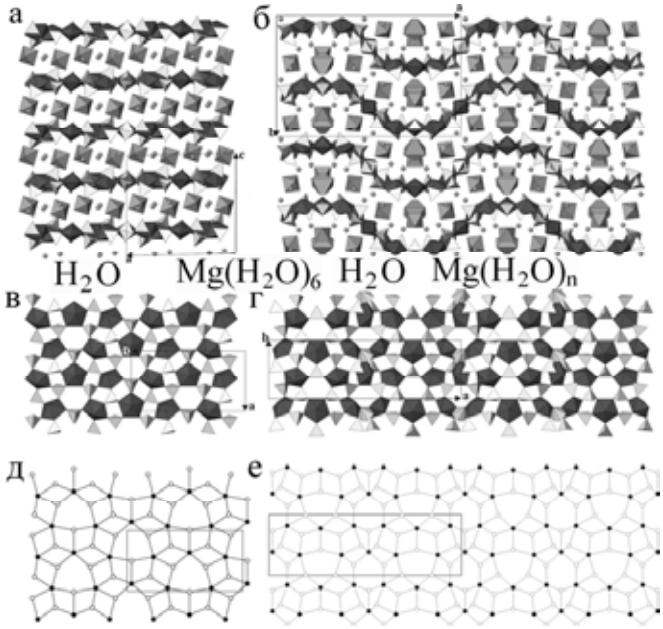

Рис. 2. Проекции структур α- (а) и β-$Mg_2[(UO_2)_3(SeO_4)_5](H_2O)_{16}$ (б) вдоль осей *b* и *c* соответственно; структура слоистых комплексов $[(UO_2)_3(SeO_4)_5]^{4-}$ в соединениях α- (в) и β-$Mg_2[(UO_2)_3(SeO_4)_5](H_2O)_{16}$ (г) и их графы (д и е соответственно). Бипирамиды$[UO_7]^{8-}$ и тетраэдры $[SeO_4]^{2-}$ символизированы черными и белыми вершинами соответственно

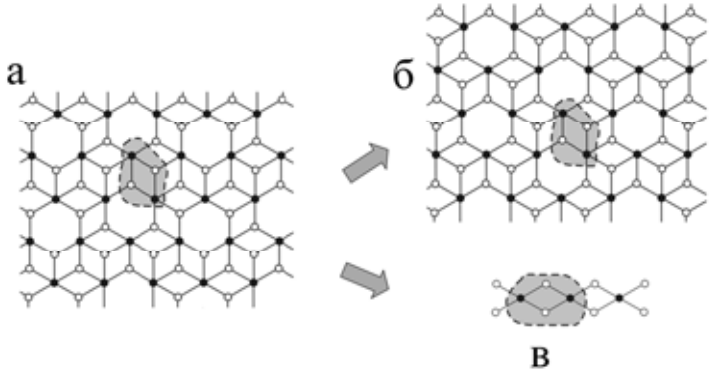

Рис. 3. Эволюция топологии структурных комплексов при кристаллизации в системе $MgO–UO_2(NO_3)_2–H_2SeO_4 – H_2O$: образующаяся вначале топология β-фазы (а) трансформируется в двумерную топологию α-фазы (б) и цепочечную структуру (в)

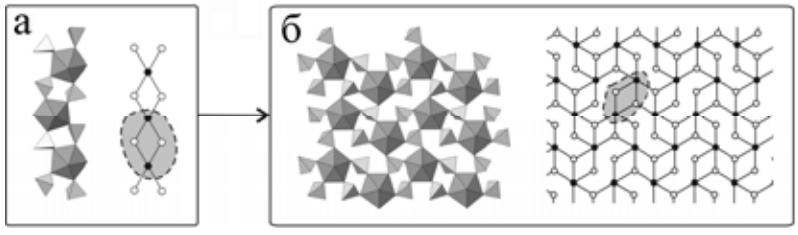

Рис. 4. Эволюция структурных комплексов в системе с 1,10-декандиамином: образующаяся вначале одномерная топология (а) трансформируется в двумерную топологию (б)

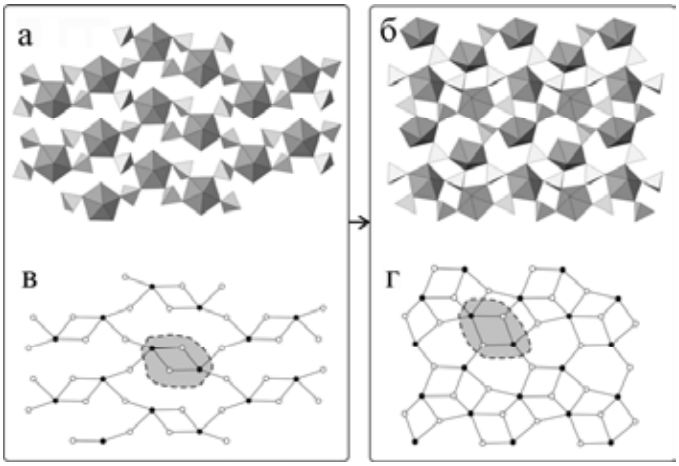

Рис. 5. Эволюция структурных комплексов в системе с *трет*-бутиламином: образующаяся вначале двумерная открытая топология (а) трансформируется в двумерную плотную топологию (б)

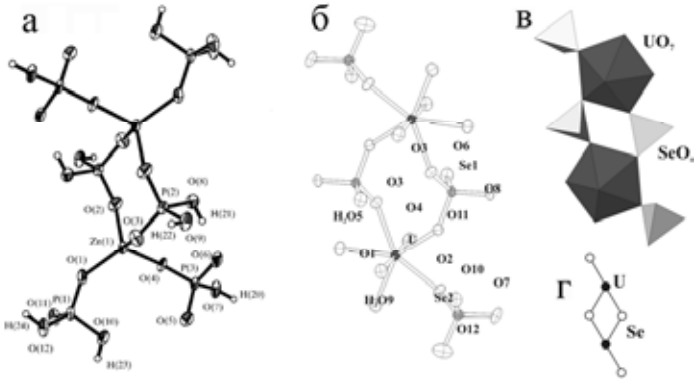

Рис. 6. Разветвленный циклический тетрамер $[Zn_2(HPO_4)_2(H_2PO_4)_4]^{4-}$ в структуре $[C_6N_2H_{18}][Zn(HPO_4)(H_2PO_4)_2]$ [50] (а) и близкий по строению комплекс $[(UO_2)_2(SeO_4)_4(H_2O)_4]^{4-}$ из структуры $[C_3H_{12}N_2][(UO_2)(SeO_4)_2(H_2O)_2](H_2O)$ [30] (б, в) и его граф (г)

конденсацией координационных полиэдров урана и селена.

Система 1,10-диаминодекан–UO_2SeO_4–H_2O. При изучении фазообразования в этой системе нами были получены кристаллы $[C_{10}H_{26}N_2][(UO_2)(SeO_4)_2(H_2O)](H_2SeO_4)_{0,85}(H_2O)_2$ и $[C_{10}H_{26}N_2][(UO_2)(SeO_4)_2](H_2SeO_4)_{0,50}(H_2O)$ [38]. Структуры этих фаз содержат селенатоуранилатные комплексы, изображенные на рис. 4. При этом последовательность кристаллизации фаз была следующей: сначала выделялась структура с одномерными комплексами (1D; рис. 4 а), затем она растворялась и из раствора кристаллизовалась фаза с селенатоуранилатными слоями (2D; рис. 4 б). Таким образом, наблюдалось повышение размерности комплекса от 1 до 2. Подобный эффект 1D→2D трансформации неоднократно наблюдался при изучении гидротермальной кристаллизации фосфатов металлов [39-48]. Любопытно, что С. Оливер и др. [49] в своей модели кристаллогенезиса алюмофосфатов рассматривали в качестве преднуклеационного структурного блока цепочку с топологией графа, изображенного на рис. 4 а. Этот комплекс присутствует во мно-

гих метастабильных алюмофосфатах, которые с ходом кристаллизации трансформируются в комплексы более высокой размерности. Впоследствии эта гипотеза получила некоторые косвенные экспериментальные подтверждения [42]. Заметим, что циклический тетрамер играет росль вторичного структурного блока в структурах на рис. 4.

Система *трет*-бутиламин–UO_2SeO_4–H_2O. Первоначальной метастабильной фазой, образующейся в этой системе, является фаза $[C_4H_{12}N]_2[(UO_2)(SeO_4)_2(H_2O)]$, структура которой содержит слоистые комплексы, изображенные на рис. 5 а. Несколько кристаллов этого соединения в капле маточного раствора были перенесены из кристаллизатора на предметное стекло, после чего к ним была добавлена капля дистиллированной воды. Почти сразу же наблюдалось растворение кристаллов, а по истечении нескольких часов на предметном стекле закристаллизовалось соединение $[C_4H_{12}N]_2[(UO_2)_2(SeO_4)_3(H_2O)]$ [28]. В его структуре, так же как и в структуре протофазы, координационные полиэдры урана и селена объединены в слоистые комплексы (рис. 5 б), но с другой топологией. Вместе с тем, и та, и другая топология основаны на конденсации плотных циклических тетрамеров (рис. 5 в, г), что дает возможность предположить их важную роль в процессах растворения и кристаллизации.

Как уже отмечалось, циклический тетрамер фигурирует в качестве пренуклеационного структурного блока в целом ряде фосфатных систем, что подтверждено данными ЯМР-спектроскопии. Важным пунктом в развитии этой идеи стало обнаружение изолированного тетрамера в структуре одной из промежуточных метастабильных фаз (рис. 6 а). Нам также удалось получить соединение $[C_3H_{12}N_2][(UO_2)(SeO_4)_2(H_2O)_2](H_2O)$, содержащее разветвленный циклический тетрамер $[(UO_2)_2(SeO_4)_4(H_2O)_4]^{4-}$ (рис. 6 б–г) [31]. Интересно, что большинство изученных нами селенатоуранилатных комплексов может быть представлено как результат автоматической сборки тетрамеров $[(UO_2)_2(SeO_4)_4(H_2O)_4]^{4-}$. Отметим, что дополнительным свидетельством устойчивости циклического тетрамера как ПНСБ принято считать его воспроизводимость в структурных комплексах различной размерности – начиная с нулевой (островные комплексы) и кончая тройной (каркасы). Такая последовательность иерархической самоорганизации на основе ВСБ иногда называется принципом Aufbau [51], рассмотрение которого для селенатов уранила выходит за пределы настоящей работы.

3. Селенаты уранила с органическими темплатами: принципы взаимодействия и самоорганизации

Принцип гидрофобных и гидрофильных зон. В рамках изучения взаимодействия органических и неорганических комплексов нами были проведены эксперименты по изучению фазообразования в селенатоуранилатных системах с аминами различного состава и структуры. В частности, было обнаружено новое семейство слоистых органо–неорганических селенатоуранилатов, содержащих слоистые неорганические комплексы состава $[(UO_2)_2(SeO_4)_3(H_2O)]^{2-}$ (табл. 1) [31]. Анализ топологии слоев с использованием теории графов (см. выше) показал, что двумерные комплексы разделяются на два типа – в семи соединениях реализуется топология I (рис. 7 а, б), тогда как в четырех соединениях слои имеют топологию II (рис. 7 в, г). Обе топологии построены из четырех- и шестичленных циклов (колец), отличающихся только способом конденсации последних. В графе топологии I шестичленные циклы соединяются по черным вершинам в цепочки, тогда

Таблица 1. Кристаллографические параметры и факторы сходимости для слоистых селенатов уранила с комплексами $[(UO_2)_2(SeO_4)_3(H_2O)]$

№	Формула соединения	Амин	Пр.гр.	*a*, нм	*B*, нм	*c*, нм	β, °]	*R*
			Структуры со слоями топологии I					
1	$(H_3O)[C_6H_{16}N][(UO_2)_2(SeO_4)_3(H_2O)](H_2O)$	Триэтиламин	$P2_1$	0,8816(2)	1,24459(15)	1,0821(2)	103,695(14)	0,037
2	$(H_5O_2)[C_6H_{16}N][(UO_2)_2(SeO_4)_3(H_2O)]$	Триэтиламин	$P2_1/c$	1,0753(1)	1,23221(8)	1,8142(2)	91,050(9)	0,044
3	$[C_4H_{12}N](H_3O)[(UO_2)_2(SeO_4)_3(H_2O)]$	Бутиламин	$P2_1/c$	1,0769(1)	1,25019(12)	1,5462(1)	98,172(7)	0,040
4	$[C_6H_{18}N_2][(UO_2)_2(SeO_4)_3(H_2O)]$	1,6-Диаминогексан	$P2_1$	0,8402(2)	1,2411(3)	1,0923(2)	102,951(17)	0,033
5	$[C_7H_{20}N_2][(UO_2)_2(SeO_4)_3(H_2O)](H_2O)$	1,7-Диаминогептан	$P2_1$	0,8710(2)	1,24174(14)	1,0884(2)	101,348(14)	0,052
6	$[C_5H_{16}N_2][(UO_2)_2(SeO_4)_3(H_2O)]$	1,5-Диаминопентан	$P2_1$	0,8049(1)	1,22633(16)	1,0724(2)	99,918(11)	0,038
7	$[C_8H_{22}N_2][(UO_2)_2(SeO_4)_3(H_2O)]$	1,8-Диаминооктан	$P2_1$	0,8779(2)	1,24874(15)	1,0933(2)	100,609(14)	0,041
			Структуры со слоями топологии II					
8	$[C_4H_{12}N]_2[(UO_2)_2(SeO_4)_3(H_2O)]$	*Трет*-бутиламин	$P2_1/c$	1,1348(1)	1,13850(9)	1,8959(3)	91,865(11)	0,051
9	$[C_4H_{14}N_2][(UO_2)_2(SeO_4)_3(H_2O)](H_2O)_2$	1,4-Диаминобутан	$P2_1/c$	1,1068(3)	1,0455(3)	2,0266(6)	114,555(19)	0,059
10	$[C_3H_{10}N]_2[(UO_2)_2(SeO_4)_3(H_2O)](H_2O)$	Изопропиламин	$P2_1/c$	1,1472(1)	1,12177(17)	1,8733(2)	99,632(9)	0,040
11	$[C_6H_{18}N_2][(UO_2)_2(SeO_4)_3(H_2O)](H_2O)$	4-Диэтиламиноэтиламин	$P2_1/c$	1,2030(2)	1,07845(9)	1,7490(2)	91,865(10)	0,100

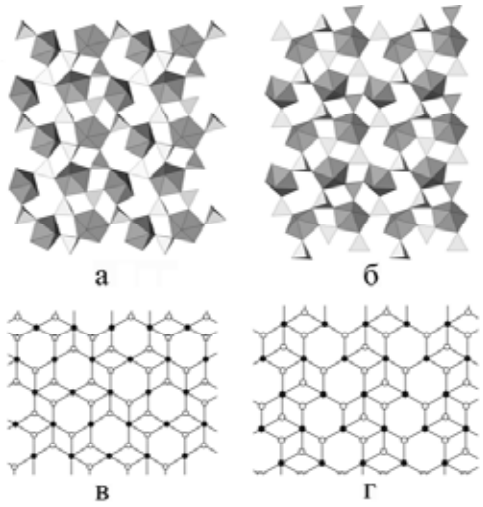

Рис. 7. Слоистые селенатоуранилатные комплексы $[(UO_2)_2(SeO_4)_3(H_2O)]$ в структурах 11 (а) и 7 (б) (см. табл.1) и соответствующие им идеализированные графы (в, г)

как граф II содержит цепочки из циклов, связанных общими ребрами. При сопоставлении топологии неорганического комплекса с составом и структурой аминов обнаружилось, что топология I образуется в том случае, если органическая молекула представляет собой цепочечный диамин $NH_3(CH_2)_nNH_3$ с n = 5–8 (соединения **4–7**) или, наряду с моноамином (триэтиламин, бутиламин), в структуре присутствуют комплексы H_3O^+ или $H_5O_2^+$ (соединения **1–3**). Топология II имеет место в структурах моноаминов с гидрофобными ветвями (*трет*-бутиламин, изопропиламин, 4-диэтиламиноэтиламин) в отсутствие оксониевых комплексов (соединения **8, 10, 11**) и в структуре цепочечного диамина с $NH_3(CH_2)_nNH_3$ с n = 4.

Для выяснения структурно-химических факторов, контролирующих образование той или иной топологии неорганического комплекса, была проанализирована упаковка протонированных органических молекул и (в случае их наличия в структуре) молекул воды и ионов оксония в межслоевом пространстве. Этот анализ позволил сформулировать некоторый общий принцип, который был назван принципом гидрофобных и гидрофильных зон [31].

Молекулы аминов состоят из гидрофобных (углеводородных) и гидрофильных (NH_3, NH_2, NH) частей. Для разветвленных аминов с углеводородными ветвями (**8, 10, 11**) предпочтительна упаковка с чередующимися гидрофильными и гидрофобными зонами, за счет чего топология II с чередующимися лентами полых шестичленных и насыщенных четырехчленных циклов представляется более выгодной с точки зрения гидрофильных/гидрофобных взаимодействий. Этот же принцип реализуется и в структуре **9** с 1,4-диаминобутаном, где короткие (n = 4) углеводородные цепочки располагаются параллельно друг другу и образуют гидрофобные зоны, проходящие над цепочками реберносвязанных шестичленных циклов. Однако в случае n = 5–8 (структуры **4–7**) длина гидрофобной цепочки заметно превышает ширину гидрофобной зоны слоя с топологией II и образование этой топологии оказывается невыгодным (рис. 8). Вместо этого наблюдается сильная конформация цепочечного амина с ярко выраженной тенденцией ориентации углеводородной цепочки напротив полого шестичленного цикла топологии I. Вхождение протонированных молекул воды (соединения **1–3**), по всей видимости, модифицирует указанную закономерность за счет реструктуризации межслоевого пространства – их присутствие делает предпочтительным формирование топологии I. Можно утверждать, что структура неорганического комплекса $[(UO_2)_2(SeO_4)_3(H_2O)]$ в соединениях **1–11** контролируется посредством баланса гидрофильных/гидрофобных взаимодействий, которые, в свою очередь, обусловлены составом, структурой и, как следствие, упаковкой органических молекул. На основе изученного материала был сформули-

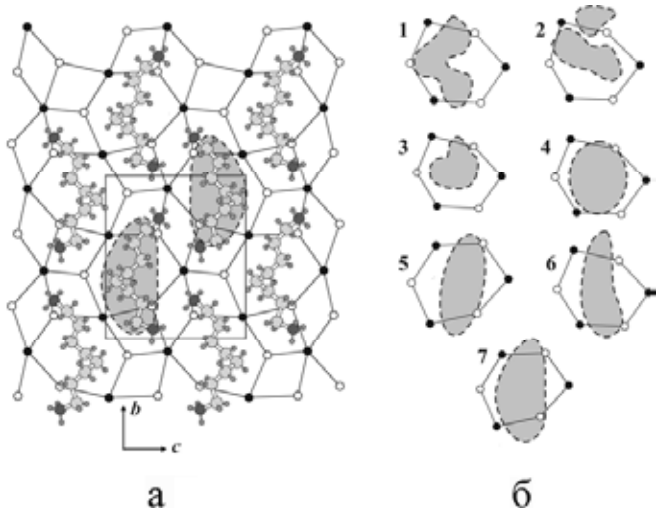

Рис. 8. Взаимное расположение протонированных молекул 1,8-диаминооктана и графа неорганического комплекса в структуре 7 (а). Штрихом выделена углеводородная цепочка молекулы. Соотношение графов селенатоуранилатных комплексов и гидрофобных зон аминов (выделены штриховой линией) в структурах 1–7

рован *принцип гидрофильных и гидрофобных зон*: 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.

Супрамолекулярные темплаты в системах с длинноцепочечными аминами. Жёлто-зелёные прозрачные пластинчатые кристаллы нового селенит–селената уранила $[C_9H_{24}N_2][(UO_2)(SeO_4)(SeO_2OH)](NO_3)$ были получены из раствора 1,9-диаминононана, H_2SeO_4 и $(UO_2)(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$. Отметим, что в структуре находятся четыре кристаллографически неэквивалентных атома селена, два Se(VI) и два катиона Se(IV). Шестивалентные атомы селена находятся в тетраэдрической координации со средней длиной связи <Se–O> = 0,1638 нм, тогда как атомы Se(IV) окружены тремя атомами кислорода, что ведёт к образованию тригональной пирамиды с атомом селена в апикальной вершине. Такая координация характерна для Se(IV), у которого есть неподелённая электронная пара. Селенитные группы являются бидентантно мостиковыми, где третий атом кислорода протонирован, формируя концевую OH^--группу.

Наиболее интересная часть структуры соединения – самоорганизация протонированных молекул диаминононана. В структуру входят две кристаллографически независимые молекулы, которые образуют мицеллы, в которых углеводородные цепочки уложены крест-накрест – по принципу укладки поленьев в поленнице (рис. 9).

Гидрофобные части молекул располагаются внутри наноцилиндра с эллиптическим сечением (рис. 9 б), тогда как гидрофильные части (аминные концевые группы) формируют боковую шероховатую поверхность цилиндра. Соединение $[C_9H_{24}N_2][(UO_2)(SeO_4)(SeO_2OH)](NO_3)$ не единственный пример подобного типа организации молекул. Ещё одно соединение, $(H_3O)_2[C_{12}H_{30}N_2]_3[(UO_2)_4(SeO_4)_8](H_2O)_5$, относится к классу слоистых селенатов уранила и имеет схожий принцип (“поленницы”) упаковки молекул в межслоевом пространстве (рис. 10).

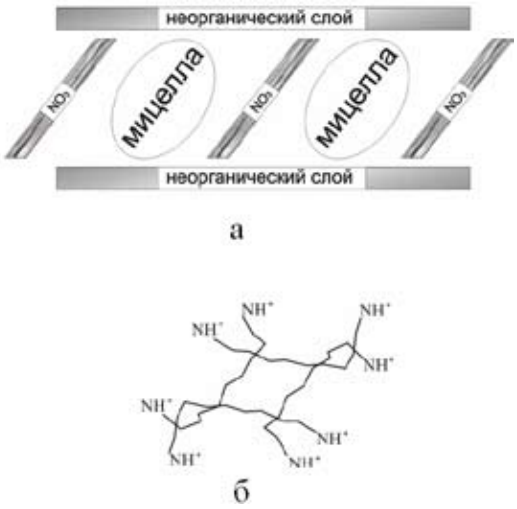

Рис. 9. Схематическое изображение структуры $[C_9H_{24}N_2][(UO_2)(SeO_4)(SeO_2OH)](NO_3)$ (а) и строение мицеллы из молекул 1,9-диаминононана (б)

Баланс зарядовой плотности в селенатах уранила с органическими темплатами. При изучении взаимодействия селената уранила с длинноцепочечными аминами $NH_3(CH_2)_nNH_3$ (n = 8–12) нами был получен ряд двумерных нанокомпозитов, основу структуры которых составляют закономерно чередующиеся слои органического и неорганического состава, соединенные между собой лишь посредством слабых водородных (и Ван-дер-Ваальсовых) связей. На примере этих структур были установлены общие принципы формирования наноструктур оксидов актинидов, содержащих слабовзаимодействующие органические и неорганические компоненты [38]. Одним из главных механизмов, определяющих взаимодействие между органическими и неорганическими подструктурами, является принцип баланса зарядовой плотности (charge density matching) на фазовой границе. Основная идея этого принципа состоит в том, что два различных материала самоорганизуются таким образом, чтобы иметь одинаковую зарядовую плотность на поверхности фазового раздела. Зарядовая плотность определяется как отношение формального заряда формульной единицы на единицу занимаемой ею площади. Для неорганических соединений, содержащих кислород, это означает, что чем больше размер катиона, тем ниже зарядовая плотность и чем больше заряд катиона, тем выше зарядовая плотность. В слоистых селенатах уранила линейные уранил-ионы ориентированы перпендикулярно плоскости слоя, в результате чего поверхность слоя почти полностью состоит из экваториальных плоскостей координационных бипирамид. Таким образом, площадь поверхности в значительной мере определя-

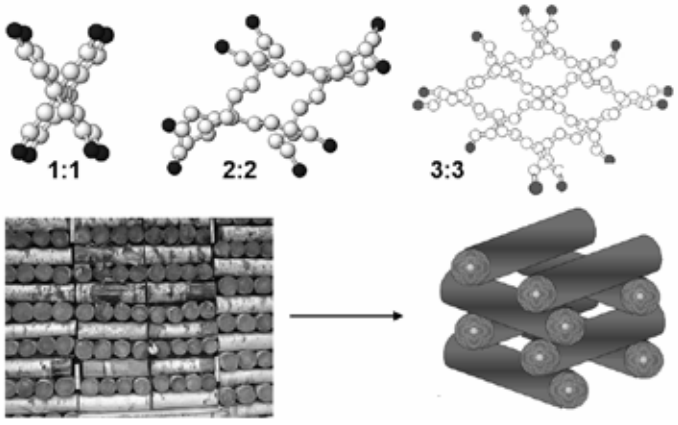

Рис. 10. Организация протонированных цепочечных молекул диаминов по типу укладки дров в поленнице

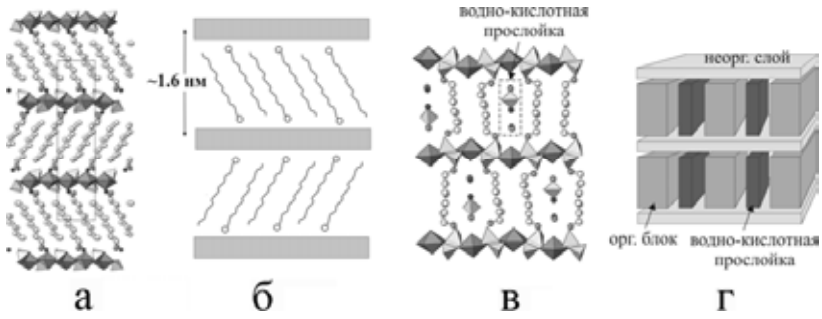

Рис. 11. Структура $[C_8H_{20}N]_2[(UO_2)(SeO_4)_2(H_2O)]$ (а); внутрислойное размещение углеводородных (гидрофобных) цепочек (б); двумерные слои $[C_{10}H_{26}N_2][(UO_2)(SeO_4)_2(H_2O)](H_2SeO_4)_{0.85}(H_2O)_2$, связанные водородными связями (в); композитное строение соединения, состоящее из неорганических слоев, разделенных органическими наноблоками (г)

ется расстоянием d_{eq} = U–O_{eq} в экваториальной плоскости соответствующей бипирамиды. Так, для пентагональной бипирамиды уранил-иона ее поверхностная площадь для двумерной (слоистой) структуры будет равна $S_{PB} = 2{,}378 \times d_{eq}^2$ [нм^2], а так как d_{eq} = 0,236 нм, то S_{PB} = 1,324 нм^2.

Для сравнения рассмотрим максимальную поверхностную площадь тетраэдрических оксоанионов TO_4, составляющих основу неорганической подструктуры гибридных нанокомпозитов в фосфатах алюминия. Поверхностная площадь тетраэдра определяется расстоянием <T–O>, которое может варьировать в пределах от 0,15 до 0,17 нм. Эта площадь на будет превышать площади сечения сферы с радиусом <T–O> и, значит, будет находиться в пределах от 0,71 до 0,91 нм^2. Эти значения намного меньше (в 1,5–2,0 раза) поверхностной площади уранильных бипирамид. Следовательно, зарядовая плотность неорганической подструктуры в соединениях уранила должна быть значительно меньшей, чем зарядовая плотность для неорганических комплексов в структурах фосфатов металлов и близких по строению к составу соединений. Вместе с тем, принцип баланса зарядовой плотности остается неизменным. Каким же образом он соблюдается в соединениях уранила? Как оказалось, есть два основных механизма [38].

Механизм 1: взаимопроникновение длинноцепочечных моноаминов. На рис. 11 изображена структура $[C_8H_{20}N]_2[(UO_2)(SeO_4)_2(H_2O)]$. В ее основе – неорганические слои состава $[(UO_2)(SeO_4)_2(H_2O)]^{2-}$, образованные вершинным объединением пентагональных бипирамид уранила и селенатных тетраэдров. Слои разделены блоками из протонированных молекул октиламина $[CH_3(CH_2)_7NH_3]^+$, упакованными таким образом, что аминные группы (гидрофильные) находятся на поверхности блоков, а углеводородные (гидрофобные) цепочки – внутри (рис. 11 б). Углеводородные цепочки образуют взаимопроникающую структуру, так что зарядовая плотность органического блока уменьшается, тем самым соблюдается принцип баланса зарядовой плотности. Углеводородные цепочки образуют с неорганическим слоем угол величиной 61°.

Механизм 2: подгонка зарядовой плотности посредством включения водно-кислотных прослоек. На рис. 11 в, г показана структура $[C_{10}H_{26}N_2][(UO_2)(SeO_4)_2(H_2O)](H_2SeO_4)_{0.85}(H_2O)_2$, которая содержит неорганические слои, состоящие из цепочечных комплексов $[(UO_2)(SeO_4)_2(H_2O)]^{2-}$ (рис. 4 б), соединенных водородными связями в дву-

мерные слои. Зарядовая плотность неорганического слоя составляет –0,0217 eÅ^{-2}. Неорганические слои разделены органическими наноблоками из протонированных молекул додецилдиамина, $[NH_3(CH_2)_{12}NH_3]^{2+}$. Зарядовая плотность поверхности органической фазы модифицируется включением в нее водно-кислотных прослоек, состоящих из разупорядоченных комплексов $[H_2SeO_4]$ и молекул воды H_2O.

Выводы

Изложенные выше данные экспериментальных исследований продуктов кристаллизации из водных растворов селената уранила позволяют предложить следующие основные параметры качественной модели кристаллогенезиса в этих системах:

1. Преднуклеационным структурным блоком в растворах селената уранила является плотный циклический тетрамер, образованный последовательной конденсацией двух уранильных полиэдров и двух селенатных тетраэдров в четверное кольцо. Тетрамер может быть разветвленным путем добавления дополнительного тетраэдрического оксоаниона.

2. Кристаллизация из водных растворов селената уранила является многостадийной и включает формирование ряда переходных метастабильных структур, основанных на циклических тетрамерах. Переход между структурами происходит путем растворения – перекристаллизации. Структурная эволюция протекает в сторону увеличения размерности структурного комплекса.

3. В системах с органическими темплатами (аминами) происходит самоорганизация неорганической и органической подструктур. При этом самоорганизация протонированных молекул аминов определяется соотношением гидрофобных и гидрофильных частей. Для коротких цепочечных и разветвленных аминов решающим считается принцип гидрофильных и гидрофобных зон [31], тогда как для длинноцепочечных аминов наблюдается образование цилиндрических или двумерных мицелл, т.е. супрамолекулярных образований, в которых видна ассоциация гидрофобных ветвей во внутреннее пространство подструктуры [38]. Именно цилиндрическое мицеллообразование ответственно за формирование нанотубуленов в селенатах уранила с бутиламином [17].

В качестве направлений дальнейших исследований можно наметить: (а) изучение комплексообразования в растворах селената уранила спектроскопическими методами и методом рассеяния синхротронного излучения; (б) исследование кинетики кристаллизации рентгеновскими дифракционными методами *in situ*; (в) моделирование кинетических параметров на основе конденсации циклических тетрамеров в растворе; (г) дальнейшая разработка моделей самоорганизации в системах с органическими темплатами.

Полученные данные представляют интерес для изучения наноуровневых процессов самоорганизации в ураносодержащих системах и могут служить руководством для создания ураносолевых наноструктурированных материалов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 06-03-32096), ведомственной аналитической программы «Развитие научного потенциала высшей школы» (2.1.1.3077), гранта Президента Российской Федерации МД-4886.2007.5 и в рамках национального проекта «Образование» (программа СПбГУ «Инновационная образовательная среда в классическом университете», проект «Молекулярная геохимия и биогеохимия»).

Список литературы

1. Krivovichev S.V. Combinatorial topology of inorganic oxysalts: 0-, 1- and 2-dimensional units with corner-sharing between coordination polyhedra. *Crystallography Reviews*. 2004. Vol. 10. P. 185-232.
2. Krivovichev S.V., Chernyshov D.Yu., Döbelin N., Armbruster Th., Kahlenberg V., Kaindl R., Tessadri R., Kaltenhauser G. Crystal chemistry and polytypism of tyrolite. *American Mineralogist*. 2006. Vol. 91. P. 1378-1384.
3. Brugger J., Meisser N., Krivovichev S.V., Armbruster T., Favreau G. Mineralogy and crystal structure of bouazzerite from Bou Azzer, Anti-Atlas, Morocco: Bi-As-Fe nanoclusters containing Fe^{3+} in trigonal prismatic coordination. *American Mineralogist*. 2007. Vol. 92. P. 1630-1639.
4. Magusin P.C.M.M., Zorin V.E., Aerts A., Houssin C.J.Y., Yakovlev A.L., Kirschhock C.E.A., Martens J.A., van Santen R.A. Template-aluminosilicate structures at the early stages of zeolite ZSM-5 formation. A combined preparative, solid-state NMR, and computational study. *J. Phys. Chem*. 2005. Vol. B109. P. 22767-22774.
5. Peister S.A., Schrader W., Schüth F. Monitoring temporal evolution of silicate species during hydrolysis and condensation of silicates using mass spectrometry. *J. Amer. Chem. Soc*. 2006. Vol. 128. P. 4310-4317.
6. Slater B., Ohsuna T., Liu Z., Terasaki O. Insights into the crystal growth mechanisms of zeolites from combined experimental imaging and theoretical studies. *Faraday Discussions*. 2007. Vol. **136**. P. 125-141.
7. Taulelle F., Pruski M., Amoureux J.P., Lang D., Bailly A., Huguenard C., Haouas M., Gerardin C., Loiseau T., Ferey G. Isomerization of the prenucleation building unit during crystallization of $AlPO_4$-CJ2: an MQMAS, CP-MQMAS, and HETCOR NMR study. *J. Am. Chem. Soc*. 1999. Vol. 121. P. 12148 – 12153.
8. Serre C., Lorentz C., Taulelle F., Ferey G. Hydrothermal synthesis of nanoporous metalofluorophosphates. 2. In situ and ex situ ^{19}F and ^{31}P NMR of nano- and mesostructured titanium phosphates crystallogenesis. *Chem. Mater*. 2003. Vol. 15. P. 2328 – 2337.
9. Serre S., Taulelle F., Ferey G. Rational design of porous titanophosphates. *Chem. Commun*. 2003. № 22. P. 2755-2765.
10. Walton R.I., Norquist A.J., Neeraj S., Natarajan S., Rao C.N.R., O'Hare D. Direct in situ observation of increasing structural dimensionality during the hydrothermal formation of open-framework zinc phosphates. *Chem. Commun*. 2001. № 19. P. 1990-1991.
11. Loiseau T., Beitone L., Millange F., Taulelle F., O'Hare D., Ferey G. Observation and reactivity of the chainlike species $([Al(PO_4)_2]^{3-})_n$ during the X-ray diffraction investigation of the hydrothermal synthesis of the super-sodalite sodium aluminophosphate MIL-74 ($Na_2Al_7(PO_4)_{12}\cdot 4trenH_3\cdot Na(H_2O)_{16}$). *J. Phys. Chem*. 2004. Vol. B108. P. 20020 – 20029.
12. Férey G. Oxyfluorinated microporous compounds ULM-n: chemical parameters, structures and a proposed mechanism for their molecular tectonics. *J. Fluor. Chem*. 1995. Vol. 72. P. 187-193.
13. Férey G. The new microporous compounds and their design. *C. R. Acad. Sci*. Ser. IIc. 1998. Vol. 1. P. 1-13.
14. Kinrade S.D., Knight C.T.G., Pole D.L., Syvitski R.T. Silicon-29 NMR studies of tetraalkylammonium silicate solutions. 1. Equilibria, ^{29}Si chemical shifts, and ^{29}Si relaxation. *Inorg. Chem*. 1998. Vol. 37. P. 4272-4277.

15. Knight C.T.G., Kinrade S.D. Comment on “Identification of precursor species in the formation of MFI zeolite in the TPAOH-TEOS-H_2O system”. *J. Phys. Chem*. 2002. Vol. B106. P. 3329-3332.
16. Krivovichev S.V., Kahlenberg V., Kaindl R., Mersdorf E., Tananaev I.G., Myasoedov B.F. Nanoscale tubules in uranyl selenates. *Angew. Chem. Int. Ed*. 2005. Vol. 44. P. 1134-1136.
17. Krivovichev S.V., Kahlenberg V., Tananaev I.G., Kaindl R., Mersdorf E., Myasoedov B.F. Highly porous uranyl selenate nanotubules. *J. Amer. Chem. Soc*. 2005. Vol. 127. P. 1072-1073.
18. Krivovichev S.V., Burns P.C., Tananaev I.G., Myasoedov B.F. Nanostructured actinide compounds: an introduction. В кн.: *Structural Chemistry of Inorganic Actinide Compounds*. Eds.: S. V. Krivovichev, P. C. Burns, I. G. Tananaev), Elsevier, Amsterdam, 2007, pp. 443-456.
19. Krivovichev S.V., Burns P.C., Tananaev I.G., Myasoedov B.F. Nanostructured actinide compounds. *J. Alloys Compds*. 2007. Vol. 444-445. P. 457-463.
20. Кривовичев С.В., Тананаев И.Г., Каленберг В., Кайндль Р., Мясоедов Б.Ф. Синтез, структура и свойства неорганических нанотрубок на основе селенатов уранила // *Радиохимия*. 2005. Т. 47. С. 481-491.
21. Кривовичев С.В., Тананаев И.Г. Уран-оксидные нанотубулены как возможные матрицы для иммобилизации радионуклидов // *Росс. хим. журнал*. 2005. Т. 49. № 2. С. 115-118.
22. Кривовичев С.В., Каленберг В. Кристаллическая структура $(H_3O)_2[(UO_2)_2(SeO_4)_3(H_2O)_2](H_2O)_{3.5}$ // *Радиохимия*. 2005. Т. 47. С. 412-414.
23. Кривовичев С.В., Каленберг В. Кристаллическая структура $(H_3O)_6[(UO_2)_5(SeO_4)_8(H_2O)_5](H_2O)_5$ // *Радиохимия*. 2005. Т. 47. С. 415-418.
24. 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 // *Записки РМО*. 2008. Т. 137. Вып. 1. С. 54-61.
25. Кривовичев С.В. Кристаллохимия селенатов с минералоподобными структурами. VI. Особенности системы водородных связей в структуре $[(H_5O_2)(H_3O)(H_2O)][(UO_2)(SeO_4)_2]$ // *Записки РМО*. 2008. Т. 137. Вып. 2. С. 123-129.
26. Кривовичев С.В. Кристаллохимия селенатов с минералоподобными структурами. VII. Структура $(H_3O)[(UO_2)(SeO_4)(SeO_2OH)]$ и некоторые черты строения селенит-селенатов // *Записки РМО*. 2008. Т. 137. Вып. 3. С. 130-136.
27. Кривовичев С.В., Тананаев И.Г., Каленберг В., Мясоедов Б.Ф. $[C_5H_{14}N][(UO_2)(SeO_4)(SeO_2OH)]$ – первый селенит(IV)-селенат(VI) уранила // *Доклады РАН*. 2005. Т. 403. С. 349-352.
28. 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. С. 625-629.
29. Кривовичев С.В., Тананаев И.Г., Каленберг В., Мясоедов Б.Ф. Синтез и кристаллическая структура нового селенит(IV)-селената(VI) уранила $[C_5H_{14}N]_4[(UO_2)_3(SeO_4)_4(HSeO_3)(H_2O)](H_2SeO_3)(HSeO_4)$ // *Радиохимия*. 2006. Т. 48. № 3. С. 197-201.
30. Krivovichev S.V., Kahlenberg V. Synthesis and crystal structures of α- and β-$Mg_2[(UO_2)_3(SeO_4)_5](H_2O)_{16}$. *Z. Anorg. Allg. Chem*. 2004. Vol. 630. P. 2736-2742.
31. Krivovichev S.V., Kahlenberg V. Low-dimensional structural units in amine-templated uranyl selenates: synthesis and structures of $[C_3H_{12}N_2][(UO_2)(SeO_4)_2(H_2O)_2](H_2O)$, $[C_5H_{16}N_2]_2[(UO_2)$

$(SeO_4)_2(H_2O)](NO_3)_2$, $[C_4H_{12}N][(UO_2)(SeO_4)(NO_3)]$, and $[C_4H_{14}N_2][(UO_2)(SeO_4)_2(H_2O)]$. *Z. Anorg. Allg. Chem*. 2005. Vol. 631. P. 2352-2357.

32. Krivovichev S.V., Kahlenberg V. Preparation and crystal structures of $M[(UO_2)(SeO_4)_2(H_2O)](H_2O)_4$ (M = Mg, Zn) // *Z. Naturforsch*. 2005. B. 62b. S. 538-542.
33. Krivovichev S.V., Kahlenberg V. Synthesis and crystal structure of $Zn_2[(UO_2)_3(SeO_4)_5](H_2O)_{17}$. *J. Alloys Compds*. 2005. Vol. 389. P. 55-60.
34. Krivovichev S.V., Kahlenberg V. Synthesis and crystal structures of $M_2[(UO_2)_3(SeO_4)_5](H_2O)_{16}$ (M = Co, Zn). *J. Alloys Compds*. 2005. Vol. 395. P. 41-47.
35. Krivovichev S.V., Kahlenberg V., Tananaev I.G., Myasoedov B.F. Amine-templated uranyl selenates with layered structures. I. Structural diversity of sheets with U:Se = 1:2. *Z. Anorg. Allg. Chem*. 2005. Vol. 631. P. 2358-2364.
36. Krivovichev S.V., Kahlenberg V., Kaindl R., Mersdorf E. Self-assembly of protonated 1,12-dodecanediamine molecules and strongly undulated uranyl selenate sheets in the structure of amine-templated uranyl selenate: $(H_3O)_2[C_{12}H_{30}N_2]_3[(UO_2)_4(SeO_4)_8](H_2O)_5$. *Eur. J. Inorg. Chem*. 2005. Vol. 2005. P. 1653-1656.
37. 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 Санкт-Петербургского университета*. Сер. 7. 2008. Вып. 3. С. 33-40.
38. Krivovichev S.V., Tananaev I.G., Myasoedov, B.F. Charge-density matching in organic-inorganic uranyl compounds. *Comptes Rendus Chimie*. 2007. Vol. 10. P. 897-904.
39. Francis R.J., Price S.J., O'Brien S., Fogg A.M., O'Hare D., Loiseau T., Férey G. Formation of an intermediate during the hydrothermal synthesis of ULM-5 studied using time-resolved, in situ X-ray powder diffraction. *Chem. Commun*. 1997. № 6. P. 521-522.
40. Walton R.I., Millange F., Le Bail A., Loiseau T., Serre C., O'Hare D., Férey G. The room-temperature crystallisation of a one-dimensional gallium fluorophosphate, $a(HPO_4)_2F\cdot H_3N(CH_2)_3NH_3\cdot 2H_2O$, a precursor to three-dimensional microporous gallium fluorophosphates. *Chem. Commun*. 2000. № 3. P. 203-204.
41. Walton R.I., Norquist A.J., Neeraj S., Natarajan S., Rao C.N.R., O'Hare D. Direct in situ observation of increasing structural dimensionality during the hydrothermal formation of open-framework zinc phosphates. *Chem. Commun*. 2001. № 19. P. 1990-1991.
42. Wang K., Yu J., Song Y., Xu R. Assembly of one-dimensional $AlP_2O_8^{3-}$ chains into three-dimensional $MAlP_2O_8\cdot C_2N_2H_9$ frameworks through transition metal cations (M = Ni^{2+}, Co^{2+} and Fe^{2+}). *Dalton Trans*. 2003. № 1. P. 99-103.
43. Ayi A.A., Choudhury A., Natarajan S., Neeraj S., Rao C.N.R. Transformations of low-dimensional zinc phosphates to complex open-framework structures. Part 1: zero-dimensional to one-, two- and three-dimensional structures. *J. Mater. Chem*. 2001. № 4. P. 1181-1191.
44. Choudhury A., Neeraj S., Natarajan S., Rao C.N.R. Transformations of the low-dimensional zinc phosphates to complex open-framework structures. Part 2: one-dimensional ladder to two- and three-dimensional structures. *J. Mater. Chem*. 2001. № 5. P. 1537-1546.
45. Choudhury A., Neeraj S., Natarajan S., Rao C.N.R. Transformations of two-dimensional layered zinc phosphates to three-dimensional and one-dimensional structures. *J. Mater. Chem*. 2002. № 4. P. 1044-1052.

46. Millange F., Walton R.I., Guillou N., Loiseau T., O'Hare D., Férey G. Two chain gallium fluorodiphosphates: synthesis, structure solution, and their transient presence during the hydrothermal crystallisation of a microporous gallium fluorophosphate. *Chem. Commun*. 2002a. № 8. P. 826-827.
47. Millange F., Walton R.I., Guillou N., Loiseau T., O'Hare D., Ferey G. Synthesis and structure of low-dimensional gallium fluorodiphosphates seen during the crystallization of the three-dimensional microporous gallium fluorophosphate ULM-3. *Chem. Mater.* 2002. Vol. 14. P. 4448 – 4459.
48. Norquist A.J., O'Hare D. Kinetic and mechanistic investigations of hydrothermal transformations in zinc phosphates. *J. Am. Chem. Soc*. 2004. Vol. 126. P. 6673-6679.
49. Oliver S., Kuperman A., Ozin G.A. A new model for aluminophosphate formation: transformation of a linear chain aluminophosphate to chain, layer, and framework structures. *Angew. Chem. Int. Ed*. 1998. Vol. 37. P. 46-62.
50. Neeraj S., Natarajan S., Rao C.N.R. Isolation of a zinc phosphate primary building unit $[C_6N_2H_{18}]^{2+}[Zn(HPO_4)(H_2PO_4)_2]^{2-}$ and its transformation to open-framework phosphate $[C_6N_2H_{18}]^{2+}[Zn_3(H_2O)_4(HPO_4)_4]^{2-}$. *J. Solid State Chem*. 2000. Vol. 150. P. 417-422.
51. Rao C.N.R., Natarajan S., Choudhury A., Neeraj S., Ayi A.A. Aufbau principle of complex open-framework structures of metal phosphates with different dimensionalities. *Acc. Chem. Res*. 2001. Vol. 34. P. 80-87.

Microscopic Model of Crystal Genesis from Aqueous Solutions of Uranyl Selenate

Sergey V. Krivovichev[a] and Ivan G. Tananaev[b]
[a] *St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia*
[b] *Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, RAS, 31 Leninsky prospect, Moscow, 119991 Russia*

On the basis of experimental studies of crystallization products from aqueous solutions of uranyl selenate, a model of microscopic crystallogenesis has been suggested that is based upon the following principles. 1. Prenucleation structural building units in uranyl selenate solutions are cyclic tetramers or 4-membered rings of U and Se coordination polyhedra. 2. Crystallogenesis from the uranyl selenate aqueous solutions is a many-step process that involves formation of intermediate metastable structures based upon cyclic tetramers. Transition between different structures is solution-mediated and involves a dissolution-reprecipitation mechanism. Structural evolution is towards complexes of increasing dimensionality. 3. In organically templated systems, crystallogenesis involves self-assembly of organic and inorganic substructures. For short-chain and branched diamines, a principle of hydrophillic and hydrophobic zones plays an important role, whereas, for long-chain amines, formation of cylindrical or 2-D block micelles is observed. The model suggested can be used for investigations of nanoscale self-assembly processes in uranium-based systems in order to create nanostructured uranium oxysalt materials.

Keywords: uranyl selenates, crystal genesis, fundamental building blocks, self-assembly, structure.