

концентрированных растворов и фазовые равновесия водно-солевых систем / Концентрированные и насыщенные растворы. Под. ред. А.М.Кутепова. 2002. М.: Наука. С. 93-118.

[3] H.S. Na, S. Arnold, A.S. Myerson, S. Allan. Cluster formation in highly supersaturated solution droplets // J. Cryst. Growth. 1994. Vol. 139. № 1-2. P. 102-112.

[4] E.V. Kiryanova. New effects of crystal-solution phase equilibria in a model system $\text{NaNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ // J. Cryst. Growth. 2003. 253. № 1-4. P. 452-459.

[5] Е.В. Кирьянова. Температурно-концентрационные осцилляции в связи со структурным состоянием растворов // ЖОХ. 2007 (в печати).

RMS DPI 2007-1-172-0

**МИКРОСКОПИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ КРИСТАЛЛОГЕНЕЗИСА
ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СЕЛЕНАТА УРАНИЛА
MICROSCOPIC MODEL OF CRYSTALLOGENESIS FROM AQUEOUS
SOLUTIONS OF URANYL SELENATE**

Кривовичев С.В.*, Гуржий В.В.*, Тананаев И.Г., Мясоедов Б.Ф.**
Krivovichev S.V.*, Gurzhii V.V.*, Tananaev I.G.**, Myasoedov B.F.****

* St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia

** A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS,
Moscow, Russia *skrivovi@mail.ru*

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-precipitation 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 hydrophilic 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.

На основании экспериментальных исследований продуктов кристаллизации из водных растворов селената уранила предложена микроскопическая модель кристаллогенезиса, основанная на следующих принципах.

1. Пренуклеационным структурным блоком в растворах селената уранила является плотный циклический тетрамер, образованный

последовательной конденсацией двух уранильных полиэдров и двух селенатных тетраэдров в четверное кольцо.

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 [1-4]. Для коротких цепочечных и разветвленных аминов решающим является принцип гидрофильных и гидрофобных зон [5], тогда как для длинноцепочечных аминов наблюдается образование цилиндрических или двумерных мицелл [4].

Полученные данные представляют интерес для изучения наноуровневых процессов самоорганизации в уран-содержащих системах и могут служить руководством для создания уран-солевых наноструктурированных материалов [6].

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и образования РФ (гранты РНП 2.1.1.3077 и МД 4886.2007.5) и РФФИ (грант 06-03-32096).

[1] Krivovichev S.V., Kahlenberg V. Z. // Anorg. Allg. Chem. 2005. Vol. 631. P. 2352-2357.

[2] Krivovichev S.V., Kahlenberg V., Tananaev I.G., Kaindl R., Mersdorf E., Myasoedov B.F. // J. Amer. Chem. Soc. 2005. Vol. 127. P. 1072-1073.

[3] Krivovichev S.V., Kahlenberg V., Tananaev I.G., Myasoedov B.F. Z. // Anorg. Allg. Chem. 2005. Vol. 631. P. 2358-2364.

[4] Krivovichev S.V., Kahlenberg V., Kaindl R., Mersdorf E. Eur. // J. Inorg. Chem. 2005. Vol. 2005. P. 1653-1656.

[5] Кривовичев С.В., Гуржий В.В., Тананаев И.Г., Мясоедов Б.Ф. // Доклады РАН. 2006а. Т. 409. С. 625-629.

[6] Krivovichev S.V., Burns P.C., Tananaev I.G., Myasoedov B.F. // В кн.: Structural Chemistry of Inorganic Actinide Compounds. Eds.: S. V. Krivovichev, P. C. Burns, I. G. Tananaev), Elsevier, Amsterdam, 2007, pp. 443-456.