УДК 548.1

ПОЛУЧЕНИЕ ВЕРОЯТНЫХ ФРАГМЕНТОВ МОДУЛЯРНЫХ ЯЧЕЕК ИЗ ГИПЕРТЕТРАЭДРА, ГИПЕРОКТАЭДРА И ТРИГОНАЛЬНОЙ ГИПЕРПРИЗМЫ 4D ПРОСТРАНСТВА

Иванов В.В., Таланов В.М.

Лаборатория дизайна новых материалов Южно-Российского государственного технического университет, e-mail: valtalanov@mail.ru, valivanov11@mail.ru

Обсуждаются алгоритм получения вероятных фрагментов модулярных ячеек из некоторых клеточных комплексов 4D-пространства с количеством ячеек не более 16-ти (гипертетраэдра, гипероктаэдра и тригональной гиперпризмы) и результаты описания ближнего порядка атомов в кристаллах и возможной гиперкоординации атомов углерода в некоторых классах органических соединений.

Ключевые слова: модулярная ячейка, клеточный комплекс, координационный полиэдр, гиперкоординированный углерод

RECEIPT OF PROBABLE FRAGMENTS OF MODULAR CELLS FROM HYPERTETRAHEDRON, HYPEROCTAHEDRON AND TRIGONAL HYPERPRISM OF 4D SPACE

Ivanov V.V., Talanov V.M.

Laboratory of novel materials design, South-Russian state Engineering University, e-mail: valtalanov@mail.ru, valivanov11@mail.ru

Receipt algorithm of probable fragments of modular cells from some cellular complexes of the 4D space with quantity no more than sixteen cells (hypertetrahedron, hyperoctahedron and trigonal hyperprism), the description of neighbouring order atoms in crystals and possible hyper co-ordination carbon atoms in some organic compounds classes were discussed.

Keywords: modular cell, cellular complex, coordination polyhedron, hyper coordinated carbon atom

Известно множество примеров гиперкоординации атома углерода в карборанах и металлокарборанах [1, 2]. Атомы углерода, занимая одну из вершин скелетного полиэдра, характеризуются координационным числом, равным $(1 + k)$, где k – связность данной вершины в полиэдре. Некоторые из них приведены ниже (с указанием формы скелетного полиэдра):

$(1 + k) = 5$: 1,6-$C_2B_4H_6$ и 2,4-$C_2B_3H_5Fe(CO)_3$ (октаэдр); 2,4-$C_2B_5H_7$ и 2,4-$C_2B_4H_6Fe(CO)_3$ (пентагональная бипирамида); 1,7-$C_2B_6H_8$ и 2,4- $C_2B_4H_4$MeSnCoCp (Cp – циклопентадиен, додекаэдр); $C_2B_7H_9$ и $C_2B_6H_8$CoCp (трехшапочная тригональная призма); 1,10-$C_2B_8H_{10}$ (двухшапочная квадратная антипризма);

$(1 + k) = 5$ и 6: 1,6-$C_2B_8H_{10}$ и $C_2B_7H_9$CoCp (двухшапочная квадратная антипризма); $(1 + k) = 6$: 1,4-$C_2B_9H_{11}$ и 2,4-$C_2B_8H_{10}$CoCp (октадекаэдр); 1,12-$C_2B_{10}H_{12}$ и 1,2-$C_2B_9H_{11}$CoCp (икосаэдр).

С точки зрения наличия гиперкоординированного атома углерода заслуживают также внимания и клозо-структуры карбораноподобных смешанных металлоуглеродных кластеров и карбидокарбонильных кластеров металлов [1]. В частности:

$(1 + k) = 5$: $Fe_3(CO)_9C_2Ph_2$ (Ph – фенил, тригональная бипирамида), $M_5(CO)_{15}C$ (M-Os, Fe, квадратная пирамида), $Co_4(CO)_{10}C_2Et_2$ (Et – этилен, октаэдр), $Fe_3(CO)_8C_4Ph_4$ (пентагональная бипирамида);

$(1 + k) = 6$: $M_6(CO)_{17}C$ (M – Os, Ru, октаэдр); $[M_6(CO)_{16}C]^{2-}$ (M – Fe, Ru, октаэдр); $[M_6(CO)_{15}C]^{2-}$ (M – Co, Ru, тригональная призма);

$(1 + k) = 8$: $[Co_8(CO)_{18}C]^{2-}$ (додекаэдр), $[Ni_8(CO)_{16}C]^{2-}$ (тетрагональная антипризма).

В связи с необходимостью интерпретации нестандартных конфигураций и гиперкоординации атомов углерода в органических и металлорганических молекулярных кристаллах [1, 2] проанализируем возможные варианты геометрической реализации некоторых правильных и полуправильных политопов 4D-пространства в 3D-пространстве. При описании топологических преобразований гиперячеек использовали следующий вид символьного представления симплекса и его возможных топологических производных: HPh – $<N_v, N_e, N_f, N_{ph}> \{N_{ph}\ ph_i\}$. Данное представление гиперполиэдра содержат информацию о его наименовании (*HPh*), количестве вершин (*v*), ребер (*e*), граней (f), а также количестве и типе ячеек-полиэдров (p*h*).

Тригональная гиперпризма не является правильным политопом 4D-пространства, т.к. состоит из двух разных по геометрии ячеек – четырех тригонально-призматических и трех кубических: HTp – <12, 24, 16, 7> $\{Tp^4 C^3\}$ [3]. Геометрический образ, соответствующий тригональной гиперпризме HTp – призма внутри призмы Tp(Tp) – <6 + 6, 9 + 9, 5 + 5> (D_{3h}). Для получения других вероятных геометрических образов в 3D-пространстве можно воспользоваться результатами топологических преобразований HTp.

Рассмотрим топологические преобразования тригональной гиперпризмы в предположении, что каждая ее ячейка, прилегающая к оболочке, подчиняется правилам геометрико-топологических преобразований в 3D пространстве. Известные топологические преобразования тригональной призмы [4]:

тригонпризма {344} → усеченная тригонпризма (12{368} + 6{388}) →

тригонбипирамидальная призма ({3434} +) → усеченная тригонбипирамида (12{466} + 6{366}) → тригонбипирамида (3{3333} + 2{333})

в используемых здесь обозначениях могут быть представлены в виде следующей цепочки:

Tp – <6,9,5> $\{\{3\}^4\{4\}^3\}$ → tTp – <18,27,11> $\}\{\{3\}^6\{6\}^2\{8\}^3\}$ →

$T_{biPyr}p$ – <9,18,11> $\{\{3\}^8\{4\}^3\}$ → $tTbiPyr$ – <24,36,14> $\{\{3\}^2\{4\}^3\{6\}^6\}$ →

$TbiPyr$ – <5,9,6> $\{\{3\}^6\}$.

Описания форм оболочек всех вероятных ячеек-модулей, полученных из симметричной проекции тригональной гиперпризмы HTp <12,24,16,7> $\{Tp^4C^3\}$, а также их обозначения, симметрия и качественный состав приведены в табл. 1.

Таблица 1

Описания фрагментов ячеек-модулей, полученных из симметричной проекции тригональной гиперпризмы

Гиперячейка	Форма оболочки ячеек-модулей, их симметрия и состав
Тригональная гиперпризма HTp <12,24,16,7> $\{Tp^4C^3\}$	тригонпризма $Tp_{(Tp)}$ <6 + 6, 9 + 9, 5 + 5> (D_{3h}) (A_6A_6)
	усеченная тригонпризма $tTp_{(Tp)}$ <18 + 6, 27 + 9, 11 + 5> (D_{3h}) (A_6X_{18})
	тригонбипирамидальная тригонпризма $TrbipyrTp_{(Tp)}$ <9 + 6, 12 + 9, 11 + 5> (D_{3h}) (A_6X_9)
	усеченная тригонбипирамида $tTrbiPyr_{(Tp)}$ <18 + 6, 33 + 9, 11 + 5> (D_{3h}) (A_6X_{18})
	тригонбипирамида $TrbiPyr_{(Tp)}$ <5 + 6, 9 + 9, 6 + 5> (D_{3h}) (A_6X_5)
	тригонбипирамида $TrbiPyr_c$ < 5+ 1, 9, 6> (D_{3h}) (AX_5)
	тригонбипирамида + тригонпризма $(TrbiPyr + Tp)_c$ <5 + 6 + 1, 9 + 9, 6 + 5> (D_{3h}) ($AX_2Y_3Z_6$)
	две тригонпирамиды $(2Tpyr)_c$ <3 + 2 + 1, 9, 6> (D_{3h}) (AX_2Y_3)
	гексагонпризма Hp <12, 18, 8> (D_{6h}) (A_0X_{12})
	три октаэдра 3 O <6 + 6, 30, 22> (D_{3h}) ($A_0X_6Y_6$)
	тригонпризма + усеченная тригонпризма (Tp + tTp) <6 + 18, 9 + 27, 5 + 11> (D_{3h}) ($A_0X_6Y_{18}$)
	тригонпризма + тригонбипирамидальная тригонпризма (Tp + Trbi-pyrTp) <6 + 9, 9 + 12, 5 + 11> (D_{3h}) ($A_0X_6Y_9$)
	тригонпризма + усеченная тригонбипирамида (Tp + tTrbiPyr) <6 + 12 + 6, 9 + 33, 5 + 11> (D_{3h}) ($A_0X_6Y_{12}Z_6$)
	тригонпризма + тригонбипирамида (Tp + TrbiPyr) <6 + 3 + 2, 9 + 9, 5 + 6> (D_{3h}) ($A_0X_6Y_3Z_2$)

Гипертетраэдр и гипероктаэдр являются правильными политопами 4D-пространства. Соответствующие топологические преобразования (сплиттинг-преобразования вершин и стелейшн-дизайн граней) симметричных геометрических образов оболочек данных политопов следующие:

1) для гипертетраэдра HT < 8,24,32,16 > $\{T^{16}\}$:

тетраэдр $T_{(T)}$ → тетраэдр Лавеса $L'T_{(T)}$ → октаэдр $O_{(T)}$ →

усеченный куб $tC_{(T)}$ → куб $C_{(T)}$ (все с симметрией T_d),

2) для гипероктаэдра HO <12,30,28,10> $\{O^{10}\}$:

октаэдр $O_{(O)}$ → усеченный октаэдр $tO_{(O)}$ → кубооктаэдр $CO_{(O)}$ →

усеченный куб $tC_{(O)}$ → куб $C_{(O)}$ (все с симметрией O_h).

Описания форм оболочек всех вероятных фрагментов ячеек-модулей, полученных из симметричных проекций гипертетраэдра HT <8,24,32,16> $\{T^{16}\}$ и гипероктаэдра HO <12,30,28,10> $\{O^{10}\}$, а также их симметрия и состав приведены в табл. 2.

Таблица 2

Описания оболочек ячеек-модулей, полученных из проекции гипертетраэдра (16-ячеечника) и гипероктаэдра (10-ячеечника).

Гиперячейка	Форма оболочки ячеек-модулей, их симметрия и состав
Гипертетраэдр	тетраэдр $T_{(T)}$ – <4 + 4, 6 + 6, 4 + 4> (T_d) (A_4A_4)
HT <8,24,32,16>	тетраэдр Лавеса $L'T_{(T)}$ – <12 + 4, 18 + 6, 8 + 4> (T_d) (A_4X_{12})
$\{T^{16}\}$	октаэдр $O_{(T)}$ – < 6 + 4, 12 + 6, 8 + 4 > (T_d) (A_4X_6)
(16-ячеечник)	усеченный куб $tC_{(T)}$ – <24 + 4, 36 + 6, 14 + 4> (T_d) (A_4X_{24})
	куб $C_{(T)}$ – <8 + 4, 12 + 6, 6 + 4> (T_d) (A_4X_8)
	тетраэдр Лавеса $L'T^d_{(T)}$ – <12 + 4, 18 + 6, 8 + 4> (T_d) (A_4X_{12})
	тетраэдр $T^d_{(T)}$ – <4 + 4, 6 + 6, 4 + 4> (T_d) (A_4X_4)
	дитетраэдр + октаэдр $(diT + O)_c$ <8 + 6 + 1, 6 + 6 + 8, 4 + 4 + 6> (T_d) (AA_8A_6)
	два тетраэдра + октаэдр
	$(2T + O)_c$ <4 + 4 + 6 + 1, 6 + 6 + 8, 4 + 4 + 6> (T_d) ($AX_4Y_4Z_6$)
	два тетраэдра $(2T)_c$ <4 + 4 + 1, 6 + 6, 4 + 4> (T_d) (AX_4Y_4)
	тетраэдр T_c <4 + 1, 6, 4> (T_d) (AX_4)
	дитетраэдр diT <4 + 4, 6 + 6, 4 + 4> (T_d) ($A_0X_4Y_4$)
	двухшапочная тригонантипризма Tap_{bc} <6 + 2, 12 + 6, 6 + 6> (D_{3h}) ($A_0X_6Y_2$)
	куб C <8, 12, 6> (O_h) (A_0X_8)
	базоцентрированная тригональная призма
	Tp_{bc} <6 + 2, 9 + 6, 6 + 3> (D_{3h}) ($A_0X_2Y_6$)
	лавесовский тетраэдр + тетраэдр
	(L'T + T) <12 + 4, 24 + 6, 12 + 4> (T_d) ($A_0X_4Y_{12}$)
	тетраэдр + октаэдр (T + O) <6 + 4, 12 + 6, 8 + 4> (T_d) ($A_0X_4Y_6$)
Гипероктаэдр	октаэдр $O_{(O)}$ <6 + 6, 12 + 12, 8 + 8> (O_h) (A_6A_6)
HO <12,30,28,10>	усеченный октаэдр $tO_{(O)}$ <24 + 6, 36 + 12, 14 + 8> (O_h) (A_6X_{24})
$\{O^{10}\}$	кубооктаэдр $CO_{(O)}$ <12 + 6, 24 + 12, 14 + 8> (O_h) (A_6X_{12})
(10-ячеечник)	усеченный куб $tC_{(O)}$ <24 + 6, 36 + 12, 14 + 8> (O_h) (A_6X_{24})
	куб $C_{(O)}$ <8 + 6, 12 + 12, 6 + 8> (O_h) (A_6X_8)
	куб C_c <8 + 1, 12, 6> (O_h) (AX_8)
	октаэдр + куб $(O + C)_c$ <6 + 8 + 1, 12 + 12, 8 + 6> (O_h) (AX_6Y_8)
	два тетраэдра + октаэдр (2T + O) <6 + 6, 18 + 6, 8 + 8> (T_d) ($A_0X_6Y_6$)
	октаэдр + усеченный октаэдр (O + tO) <6 + 24, 12 + 36, 8 + 14> (O_h) ($A_0X_6Y_{24}$)
	октаэдр + кубооктаэдр (O + CO) <6 + 12, 12 + 24, 8 + 14> (O_h) ($A_0X_6Y_{12}$)
	октаэдр + усеченный куб (O + tC) <6 + 24, 12 + 36, 8 + 14> (O_h) ($A_0X_6Y_{24}$)
	октаэдр + куб (O + C) <6 + 8, 12 + 12, 8 + 6> (O_h) ($A_0X_6Y_8$)

Необходимо отметить, что все приведенные в таблицах атомные конфигурации являются известными в кристаллохимии неорганических кристаллов [4, 5–8]. Однако, не все они являются ячейками-модулями, с помощью которых можно без пропусков заполнить 3D-пространство [9–11]. Симметрия этих ячеек-модулей в вырожденных модулярных структурах может быть разной. Две конфигурации (центрированная тетрагоном гексагональная призматическая ячейка $Hp_{\{4\}}$ и центрированная тетраэдром кубическая ячейка $C_{(T)}$) могут быть модулями соответствующих невырожденных модулярных структур. Эти конфигурации содержат центральный комплекс, группа симметрии которого ниже по порядку, чем группа симметрии, описывающая оболочки ячеек-модулей. По аналогии со шпинелеподобными структурами по методике комбинаторного модулярного дизайна [12–22] из данных модулей возможно получение определенных множеств одномерных и двумерных модулярных структур. Возможные низкосимметричные модификации модулярных структур, фазовые переход в которые может быть обусловлен упорядочением разных атомов в узлах ячеек-модулей или кооперативными смещениями атомов из равновесных для высокосимметричной модификации позиций, могут быть получены по разработанным ранее методикам (см., например, работы [23–28]).

Среди ячеек-модулей имеются и дельтаэдрические ячейки. Они представлены в основном n-гонбипирамидальными полиэдрами (где $n = 3 – 6$, табл. 3). Оболочки дельтаэдров могут быть каркасами молекул и молекулярных комплексов различных органических и металлорганических соединений. Поэтому от позиционирования каркасного атома углерода в составе группы CH существенно зависит его координация (табл. 3).

Таблица 3

Дельтаэдрические ячейки-модули, полученные из некоторых клеточных комплексов 4D-пространства

Число вершин дельтаэдра	Состав и символьное обозначение дельтаэдра	Гиперкомплексы, инициирующие дельтаэдры	Возможное координационное число каркасного атома углерода, $(1 + k)$
4	AX_4 (T_c), AX_3Y (T_{fc})	HT	4, 5
5	A_0X_5 (TbiPyr), AX_5 $(TbiPyr_c)$	HTp	5
8	AX_6Y_2 (Tap_{bc}), AX_4Y_4 (diT_c) AX_8 $(HbiPyr)_c$, AX_6Y_2 $(HbiPyr)_c$,	HO, HT	5, 6 6, 8
10	$A_0X_4Y_6$ (T + O)	HT	5, 6
12	AX_6Y_6 (3O)	HTp	5, 7
14	$A_0X_8Y_6$ (C + O), AX_8Y_6 $(C + O)_c$	HO	5, 7 и 6, 8

Показана также формальная возможность одновременной реализации двух разных гиперкоординаций углерода, в частности: $(1 + k) = 6$ и 8 для дельтаэдра $(HbiPyr)_c$ и комплекса $(C + O)_c$, $(1 + k) = 5$ и 7 для дельтаэдра 3O и комплекса (C + O). Качественно это результат не противоречит известным экспериментально установленным данным, в частности для клозо-карборана 1,6-$C_2B_8H_{10}$ и металлакарборана $C_2B_7H_9CoCp$ (дельтаэдры в форме двухшапочной квадратной антипризмы, $(1 + k) = 5$ и 6) [1, 2, 29].

Таким образом, описанный в работе алгоритм вывода ячеек-модулей из некоторых политопов 4D-пространства формально позволяет получить модули для комбинаторного модулярного дизайна вероятных невырожденных модулярных структур, а также определенные локальные структуры – каркасные конфигурации атомов органических и металлорганических соединений, содержащих не тетракоординированный атом углерода.

Список литературы

1. Ола Дж., Пракаш Г.К.С., Уильямс Р.Е., Филд Л.Д., Уэйд К. Химия гиперкоординированного углерода. – М.: Мир, 1990. – 336 с.

2. Минкин В.И., Миняев Р.М., Хоффманн Р. // Успехи химии. – 2002. – Т.71. – № 11. – С. 989–1011.

3. Стюарт Я. Концепции современной математики. – Минск: Выш. школа, 1980. – 384 с.

4. Урусов В.С. Теоретическая кристаллохимия. – М.: МГУ, 1987. – 276 с.

5. Лорд Э.Э., Маккей А.Л., Ранганатан С. Новая геометрия для новых материалов. – М.: Физматлит, 2010. – 264 с.

6. Пирсон У. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов. – М.: Мир, 1977. – Ч. 1. – 420 с.; Ч. 2. – 472 с.

7. Крипякевич П.И. Структурные типы интерметаллических соединений. – М.: Наука, 1977. – 290 с.

8. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. В 3-х томах. – М.: Мир, 1987/88. – Т.1. – 408 с.; Т.2. – 696 с.; Т. 3. – 564 с.

9. Иванов В.В., Таланов В.М. // Успехи современного естествознания. – 2012. – № 8. – С. 75–77.

10. Иванов В.В., Таланов В.М. // Успехи современного естествознания. – 2012. – № 9. – С. 74–77.

11. Иванов В.В., Таланов В.М. // Успехи современного естествознания. – 2012. – № 10. С. 78–80.

12. Иванов В.В., Таланов В.М. // Кристаллография. – 2010. – Т. 55. – № 3. – С. 385–398.

13. Иванов В.В., Таланов В.М. // Журнал неорганической химии. – 2010. – Т. 55. – № 6. С. 980–990.

14. Иванов В.В. Комбинаторное моделирование вероятных структур неорганических веществ. – Ростов-на-Дону: Изд-во СКНЦ ВШ, 2003. – 204 с.

15. Иванов В.В., Таланов В.М. // Физика и химия стекла, 2008. – Т. 34. – № 4. – С. 528–567.

16. Иванов В.В., Таланов В.М. // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1991. – Т.27. – № 11. – С. 2356–2360.

17. Иванов В.В., Таланов В.М. // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1991. – Т.27. – № 11. – С. 2386–2390.

18. Иванов В.В., Таланов В.М. // Журнал структурной химии. – 1992. – Т. 33. – № 3. – С. 137–140.

19. Иванов В.В., Таланов В.М. // Журнал структурной химии. – 1992. – Т.33. – № 5. – С. 96–102.

20. Ivanov V.V., Talanov V.M. // Phys. Stat. Sol.(a). – 1990. – Vol. 122. – № 2. – P. K109–112.

21. Иванов В.В., Таланов В.М. // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1992. – Т. 28. – № 8. – С. 1720–1725.

22. Иванов В.В. // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Естественные науки, 1996. – № 1. – С.67-73.

23. Иванов В.В., Таланов В.М. // Неорганические материалы, 1995. – Т.31. – № 2. – С. 258–261.

24. Иванов В.В., Таланов В.М. // Неорганические материалы. – 1995. – Т. 31. – № 1. – С. 107–110.

25. Ivanov V.V., Talanov V.M., Shabel’skaya N.P. // Inorganic materials. – 2001. – Т. 37. – № 8. – С. 839–845.

26. Иванов В.В., Пащенко Н.В., Сенюшкин П.Б., Таланов В.М. // Журнал структурной химии. – 1994. – Т.35. – № 5. – С. 41–49.

27. Иванов В.В., Таланов В.М. // Неорганические материалы. – 1995. – Т. 31. – № 4. – С.530-535.

28. Иванов В.В., Таланов В.М. // Неорганические материалы. – 1995. – Т. 31. – № 4. – С. 527–529.

29. Грибанова Т.Н., Миняев Р.М., Минкин В.И. // Докл. Академии наук. – 2008. – Т. 418. – № 2. – С. 198–202.